

FOTOAKUSZTIKUS GÁZDETEKTÁLÓ RENDSZEREK
FEJLESZTÉSE ÉS GYAKORLATI ALKALMAZHATÓSÁGUK
VIZSGÁLATA

Ph.D. értekezés

Írta: Sneider János

Témavezetők: Dr. Szabó Gábor
Dr. Bozóki Zoltán

JATE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

Szeged

2000

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Tudományos előzmények, célkitűzések.....	4
2.1. Fotoakusztikus jelkeltés gázokban, a fotoakusztika alapmeny-nyiségei	6
2.2. Fotoakusztikus gázdetektálás az alkalmazott lézerek szerinti áttekintésben	12
2.3. Fotoakusztikus kamrák, és a vizsgálatok során használt eszközök bemutatása.....	28
2.4. Gyakorlati alkalmazás céljára kifejlesztett fotoakusztikus gázdetektorok.....	36
3. Új tudományos eredmények.....	39
3.1. Lézerrendszerek fejlesztése fotoakusztikus gázdetektálás céljára	40
3.1.1. Indukált Raman szóráson alapuló lézerrendszer fejlesztése	40
3.1.2. Külsőrezonátoros diódalézer fejlesztése 835 nm és 1125 nm középponti hullámhosszra.....	50
3.2. Kísérleti vizsgálatok során kifejlesztett rezonáns fotoakusztikus kamrák és jelfeldolgozó rendszerek áttekintése	58
3.2.1. Kis áramlási zajú, differenciális elrendezésű fotoakusztikus kamra vizsgálata.....	58
3.2.2. Elektronikus mintavevő és vezérlő egységek a gyakorlati alkalmazás céljára fejlesztett fotoakusztikus gázdetektáló rendszerben	60
3.3. Lézerrendszerekkel végzett fotoakusztikus mérések	63
3.3.1. Nyitott fotoakusztikus kamra vizsgálata impulzus lézerrel való gerjesztés esetén. Etilén kimutatása CO ₂ lézerrel	63
3.3.2. Metán detektálás fotoakusztikus Raman spektroszkópiával	65
3.3.3. Fotoakusztikus gázkimutatás elosztott visszacsatolású diódalézerek alkalmazásával	70
3.3.4. Lézerrezonátoron belül vízgőz fotoakusztikus kimutatása 1125 nm-es középponti hullámhosszon, referencia kamra alkalmazásának vizsgálata.....	77
3.3.5. Vízgőz kimutatása saját fejlesztésű külsőrezonátoros diódalézerrel 860nm-es hullámhosszon.....	81
3.3.6. Automatizált vízgőzdetektáló rendszer fejlesztése gyakorlati alkalmazás céljára..	84
4. Összefoglalás.....	93
5. Summary.....	95
6. Köszönetnyilvánítások.....	97

1. BEVEZETÉS

Ha egy megfelelően választott mintát (pl. egy fonendoszkóp sötétített membránja) akusztikus frekvencián modulált fénnel világítjuk meg, a minta akusztikus hullámokat bocsát ki. Bell 1880-ban közölt dolgozata [1] tartalmazta először ezt a megfigyelést, mely időpont azóta is a fotoakusztika időszámításának kezdetét jelenti. A jelenség megfigyelésére szolgáló összeállítást a felfedező spektrafonnak nevezte el, mivel vizsgálatainak célja egy új telekommunikációs technika kifejlesztése volt. Bell nyomdokain haladva Röntgen és Tyndall kezdte behatóbban vizsgálni az akkori tudományos társadalomban nagy érdeklődést kiváltó jelenséget, kiterjesztve a vizsgálatokat a folyadékokra és a gázokra is [2]. Az általuk adott magyarázat a fotoakusztikus jelkeltés mechanizmusára mai ismereteink szerint is helytállónak bizonyult.

A fotoakusztika iránti kezdeti lelkesedést csendesebb korszak követte, egészen a lézerek 1960-as évekbeli elterjedéséig. A lézert, mint gerjesztő forrást először Kerr és Atwood alkalmazta a fotoakusztikában 1968-ban [3]. Rubin lézert használtak a levegő nedvességtartalmának kimutatására. A CO₂ és a CO lézerek megjelenésével a fotoakusztika hatékony fegyverhez jutott a kis gázkoncentrációk kimutatásában, mivel az általuk lefedett hullámhossz tartományban (9-11µm CO₂ és 5µm környéke a CO) számos molekula gerjeszthető nagy hatékonysággal. A fenti lézertípusok megjelenésének köszönhetően a '80-as évek kezdetére a fotoakusztika az egyik legérzékenyebb detektálási technikaként vált ismertté. Az előnyös hullámhosszhoz járult másrészt az akusztikus jelet detektáló mikrofonok nagy érzékenysége, s így összességében akár ppt¹ nagyságrendű koncentrációban jelenlévő gázok kimutatása is lehetségessé vált fotoakusztikusan. A fenti lézerek a mai napig kedvelt laboratóriumi eszközei a fotoakusztikával foglalkozó tudományos társadalomnak, széles teret engedve a legkülönbözőbb alkalmazásoknak: a környezetvédelmi szempontból jelentős gázok kimutatásától [4] kezdve a zöldség, gyümölcs tárolhatóságán keresztül [5] a csótányok légzésritmusának vizsgálatáig [6].

Napjainkban a gáزدetektálási módszerek és berendezések iránti igény jelentős mértékben megnőtt. Ezen igényeket és követelményeket a jelenleg széles körben elterjedt detektálási módszerek csak részben tudják kielégíteni. Megnyílt tehát a lehetőség a korábban főleg

¹ Parts per trillion – 1 nano mol mennyiségű mérendő gáz 1 mol háttérgázban.

laboratóriumi körülmények között alkalmazott módszerek (mint pl. a fotoakusztikus gázdetektálás) gyakorlati alkalmazására. A módszer fejlődése több irányban indult el úgy, mint új fényforrások használata, új alkalmazások felkutatása, valamint automatikusan működő rendszerek fejlesztése.

Dolgozatom fő célkitűzése a fotoakusztikus detektorrendszerek gyakorlati alkalmazhatóságának vizsgálata. Céloom továbbá többfajta, újonnan megjelent fényforrás esetében a fotoakusztikus rendszerekbe történő beépítés lehetőségének vizsgálata.

Raman effektuson alapuló fotoakusztikus spektroszkópiai mérések esetén sok esetben alapvető probléma a kiválasztott abszorpciós vonalra hangolható fényforrás hiánya. Ezért rendkívüli lehetőséggel bírhat egy olyan eljárás kidolgozása, amely egyetlen, fix hullámhosszú lézer használatán alapul. Ezért célul tűztem ki egy olyan fotoakusztikus eljárás kidolgozását, ahol a lézerfény indukált Raman emisszió segítségével válik alkalmassá a fotoakusztikus mérések elvégzésére.

Az elmúlt évtizedek vonalas adatátvitelének forradalmát a szobahőmérsékletű lézerdiódák kifejlesztése és tömeges elterjedése alapozta meg. A lézerdiódák kis méretük és könnyű kezelhetőségük folytán rendkívül ígéretes fényforrásai a fotoakusztikus gázkimutatásnak is. A diódák azonban számos kedvező tulajdonságaik mellett néhány kedvezőtlenel is rendelkeznek. Viszonylag kicsi a fényteljesítményük, nincs a szelektív és érzékeny gázkimutatásnál előnyös széles hullámhossz hangolhatósági tartományuk, továbbá csak speciális lézerdiódák oldalmódus elnyomása kielégítő.

Az elosztott visszacsatolású lézerdiódák keskeny sáv szélessége és hullámhossz hangolhatósága már kedvező lehet egy spektroszkópiai elvet alkalmazó detektálás számára. Megvizsgáltam tehát az elosztott visszacsatolású lézerdiódák fotoakusztikus gázdetektálásban való alkalmazhatóságát, különös tekintettel az gázkimutatás érzékenységére.

A külső rezonátoros lézerek esetében a rezonátoron belüli teljesítmény többszörösen meghaladja az abból kilépő teljesítményt. Célkitűzéseim közt szerepelt tehát a külső rezonátoros dióda lézer rezonátorán belüli fotoakusztikus gázkimutatás lehetőségének vizsgálata.

A külső rezonátoros dióda lézerekkel széles, akár 30nm-t meghaladó hullámhossz hangolhatósági tartomány is megvalósítható. Ez minden mástípusú lézerdiódáénál szélesebb, több abszorpciós vonalat átfedő tartomány, ami lehetőséget nyújt e tartományban a legnagyobb abszorpcióval rendelkező vonal kiválasztására, továbbá a gázkomponens szelektív

kimutatására. Ugyanakkor a külső rezonátoros diódalézerek gyakorlati alkalmazása speciális technikai megoldásokat követel a rezonátor stabilitását illetően. Célul tűztem ki tehát egy saját fejlesztésű külsőrezonátoros diódalézer tervezését és megépítését, továbbá a fotoakusztikus gáزدetektálásban való alkalmazhatóságának vizsgálatát.

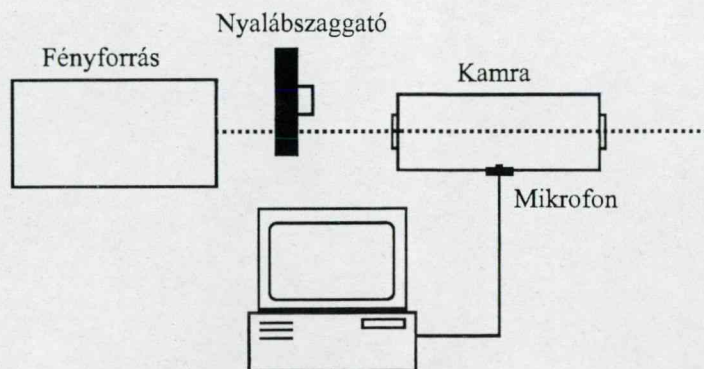
A vízgőz koncentráció pontos és érzékeny mérése kiemelt fontosságú a különböző gázipari, félvezetőipari, fényforrásipari technológiákban. Jelentősége ellenére pontos, megbízható, automatizált és folyamatos mérésére csak nagyon kevés mérőberendezés alkalmas. A különböző lézertípusokkal és elrendezésekkel végzett fotoakusztikus vizsgálataim alapján célul tűztem ki egy automatizált, vízgőz koncentráció meghatározására alkalmas, fotoakusztikus elven működő gáزدetektor kifejlesztését, mely saját fejlesztésű külső rezonátoros diódalézert tartalmaz gerjesztő fényforrásként.

A dolgozat első részében a tudományos előzményeket tekintem át, az egyes fejezetek végén kiemelve az ahhoz kapcsolódó célkitűzéseimet. A második rész első szakasza a saját fejlesztésű lézerrendszerek és fotoakusztikus kamra vizsgálatának eredményeit, továbbá a gáزدetektorhoz kifejlesztett speciális elektronikai egységek ismertetését tartalmazza. A második rész második szakaszában pedig a különböző lézerrendszerekkel és a saját fejlesztésű gáزدetektorral végzett fotoakusztikus mérések eredményeit ismertetem.

Az értekezésben szereplő eredmények többsége Szegeden, a József Attila Tudományegyetem Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékén született, melyeket a tanszék, illetve a Magyar Tudományos Akadémia kihelyezett MTA Lézerfizikai Tanszéki Kutatócsoportjának alkalmazottjaként értem el.

2. TUDOMÁNYOS ELŐZMÉNYEK, CÉLKITŰZÉSEK

A fotoakusztikus effektus tanulmányozására általánosan alkalmazott elrendezés blokkdiagramja a 2.1.1. ábrán látható.



2.1.1 ábra. A fotoakusztikus elrendezés általános diagramja.

A folytonos fényforrás fényének intenzitását a nyalábszaggató akusztikus frekvencián modulálja. A kamrán áthaladó nyaláb a kamrában lévő közel atmoszférikus nyomású közeg abszorpciója révén periodikus gerjesztést hoz létre. A gerjesztett vibrációs energiájú, „meleg” molekulák az atmoszférikushoz közeli nyomástartományon domináns ütközési relaxáció révén kerülnek vissza alapállapotukba. Az így kialakult folyamat révén a zárt kamrában periodikus nyomásváltozás lép fel, mely egy mikrofonnal elektromos jellé alakítható. A jel további erősítésen és jelfeldolgozáson keresztül (lock-in fázisérzékeny erősítő, számítógépes módszerek) válik kiértékelhetővé.

A fotoakusztikus jel nagyságának számítására általánosan az

$$S = P C \alpha c \quad (1)$$

összefüggés alkalmazható. A kifejezésben S a fotoakusztikus jel értékét V-ban, P a fényforrás teljesítményét W-ban, C a kamra konstansát (cm Pa/W), c a mikrofon érzékenységet mV/Pa -ban, α pedig a gázkomponensnek a fényforrás hullámhosszára vonatkozó a gáz koncentrációjával arányos lineáris extinkciós együtthatóját (továbbiakban abszorpciós együttható) (cm^{-1}) jelenti. A mikrofon érzékenységet kihagyva a fenti kifejezésből a fotoakusztikus jel értékét Pa-ban kapjuk. Ez a mértékegység a fotoakusztikában szintén elterjedt. A kamra konstansának ismeretében egyszerű számítással megbecsülhető különböző hullámhosszak, gázok esetén a fotoakusztikus jel várható nagysága.

A fotoakusztikus jelre vonatkozó (1) kifejezést tekintve látható, hogy a fotoakusztikus spektroszkópia háttérmentes detektálás, ellentétében például a széles körben alkalmazott abszorpciós technikával. A fotoakusztika ezen tulajdonsága kis koncentrációk kimutatásakor válik igen jelentőssé. Az abszorpciós módszernél ekkor két nagy intenzitású jelben mutatkozó kis különbséget kell érzékelni, pontosan meghatározni, míg a fotoakusztikus technikát alkalmazva ez a feladat egyetlen kis jel közvetlen erősítésére, mérésére korlátozódik. Adott gáz esetén a fotoakusztikus detektálás érzékenysége javítására a fenti képlet alapján két út kínálkozik: egyrészt a fényforrás teljesítményének², másrészt a fotoakusztikus kamra (beleértve a mikrofont) konstansának növelése.

A jelen dolgozatnak nem tárgya a szilárdtest, és folyadék fotoakusztika területének tárgyalása, ezért a továbbiakban a fotoakusztika fogalmát csak a gázfotoakusztikára használom.

Az alábbi alfejezetekben elsőként a fotoakusztikus jel kialakulásának tárgyalásán keresztül bemutatom a fotoakusztikában használatos mennyiségeket, majd a gázkimutatásra alkalmazott, jelen dolgozat témájához kapcsolódó különböző technikák, elrendezések ismertetése következik. Mindezek után a kísérleti vizsgálataim során alkalmazott eszközök bemutatására kerül sor, és végül a fotoakusztika már megvalósult gyakorlati alkalmazásait foglalom össze.

² Az optikai abszorpció telítődését figyelembe véve.

2.1. Fotoakusztikus jelkeltés gázokban, a fotoakusztika alapmenyiségei

Fotoakusztikus abszorpció

A fotoakusztikus jelkeltés többféle gerjesztési módon keresztül történhet: fényimpulzussal (lásd alább), Raman effektus révén (lásd alább), folytonos lézer frekvenciájának (hullámhosszának)- [7], illetve intenzitásának modulációjával. Az egyszerűbb tárgyalásmód érdekében a fotoakusztikus jelnek ez utóbbi gerjesztési folyamattal való keltését ismertetem részletesen.

A jelkeltés folyamatának első lépéseként az intenzitásmodulált fényből a megfelelően választott gázban energia nyelődik el. Az elnyelt energiamennyiség periodikusan változó hőforrásként jelenik meg, ami az így kialakuló hang forrása lesz. E folyamat – fényenergia hanggá alakulása – leírásához kiindulásképpen felírható a következő összefüggés [8]:

$$H(\mathbf{r}, t) = \alpha I(\mathbf{r}, t), \quad (2)$$

ahol $I(\mathbf{r}, t)$ ($\text{J cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) jelöli a fényintenzitást az \mathbf{r} helyvektorral megjelölt helyen a t időpontban, α (cm^{-1}) a gáz fotoakusztikus módszerrel mért abszorpciós együtthatóját („fotoakusztikus abszorpció”), $H(\mathbf{r}, t)$ ($\text{J cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) pedig a hőmennyiség keletkezési sebessége az \mathbf{r} helyen a t időpontban. Az energiatranszfer ezen felírásához azonban legalább két feltételnek kell teljesülnie: a gerjesztő fény $I(\mathbf{r}, t)$ intenzitásának elegendően kicsinek kell lennie ahhoz, hogy a gáz gerjesztési vibrációs átmenete ne kerüljön telítésbe, valamint $I(\mathbf{r}, t)$ időbeli változása sokkal kisebb legyen, mint az elnyelt energia hővé való alakulásához szükséges idő ($\sim 10^{-6} \text{s}$).

A fotoakusztikus jelkeltés szempontjából tekintsük az abszorbeáló gázmolekulákat kétállapotú rendszereknek: egy alap és egy gerjesztett energiaállapottal rendelkezőnek. A vibrációs-rotációs gerjesztett állapotból ütközési relaxációval alapállapotba jutó molekulák által leadott hőmennyiség felírható a következő alakban:

$$H(\mathbf{r}, t) = N'(\mathbf{r}, t) \tau_c^{-1} h\nu. \quad (3)$$

$N'(\mathbf{r}, t)$ jelöli a gerjesztett állapotú molekulák sűrűségét, τ_c az ütközéses átmenethez tartozó relaxációs időt, $h\nu$ pedig a két állapot különbségének megfelelő energiát.

$N'(r,t)$ meghatározásához, jelöljük N -nel az alap- és a gerjesztett állapotban lévő összes molekula sűrűségét, $\Delta\nu$ -vel az átmenet spektrális vonalszélességét, S -sel az átmenet vonalerősségét, valamint τ_R -rel a sugárzásos átmenethez tartozó relaxációs időt. Ekkor – feltételezve, hogy csak a fentebb említett relaxációs utak nyitottak – a gerjesztett állapot sűrűségének változására felírható az alábbi egyenlet [8]:

$$\frac{dN'}{dt} = -N' \left[\frac{I}{h\nu} \left(\frac{S}{\pi\Delta\nu} \right) + \tau_C^{-1} + \tau_R^{-1} \right] + (N - N') \left(\frac{I}{h\nu} \right) \left(\frac{S}{\pi\Delta\nu} \right) \quad (4)$$

A (4) egyenlet itt nem részletezett megoldása után a gerjesztett és alapállapot sűrűségének hányadosára kapjuk:

$$\frac{N'}{N} = \frac{(IS / h\nu\pi\Delta\nu)}{(2IS / h\nu\pi\Delta\nu) + \tau^{-1}} \quad (5)$$

ahol $\tau^{-1} = \tau_C^{-1} + \tau_R^{-1}$ jelöli a gerjesztett állapot spontán relaxációs idejét. Nagy fényintenzitás esetén:

$$2IS / h\nu\pi\Delta\nu \gg \tau^{-1}, \quad (6)$$

és ezzel az (5) egyenlet a jól ismert $N'/N \approx 1/2$ eredményt adja. Telítésmentes esetben

$$2IS / h\nu\pi\Delta\nu \ll \tau^{-1}, \quad \text{és így} \quad (7)$$

$$\frac{N'}{N} = \frac{IS\tau}{h\nu\Delta\nu}. \quad (8)$$

A (2)(3) és (8) egyenletek összevonásával az α fotoakusztikus abszorpció

$$\alpha = N \frac{S \tau}{\pi \Delta\nu \tau_C} \quad (9)$$

kifejezéséhez érkezünk. A (2) és α (9) egyenletben szereplő kifejezése tehát leírja a fényenergia hővé való alakulásának folyamatát.

Valós körülményeket, akusztikus jel kialakulásához szükséges gáznyomást ($> 10^4$ Pa) tekintve a sugárzásos átmenet valószínűsége kicsi, mivel a molekulák szabad úthossza igen

rövid. Más relaxációs utak (pl. fotokémiai reakciók) azonban nyitottak lehetnek, melyek fotoakusztikus és a konvencionális abszorpció spektrum összehasonlításában, illetve a fotoakusztikus jel lecsengési idejének változásában érhetők tetten³.

A következőkben zárt kamrában az intenzitásmodulált folyamatos és az impulzus gerjesztés esetén kialakuló akusztikus tér leírását tekintem át.

Fotoakusztikus nyomás modulált folyamatos gerjesztés esetén

A gázban keletkező hang leírására legáltalánosabban használt mennyiség az akusztikus nyomás $p(r, t)$, mely a pillanatnyi nyomás és az átlagos nyomás különbsége:

$$p(r, t) = P - P_0. \quad (10)$$

$p(r, t)$ mértékegysége a Pa és tipikus tartománya 10^{-5} Pa– 10^{-7} Pa (20 dB – -40dB)⁴.

A modulált fényintenzitás következtében periodikus abszorpció jelentkezik a gázban, a kialakuló akusztikus teret a következő Helmholtz (hullám)egyenlet írja le [9]:

$$\nabla^2 p - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = -\frac{\gamma - 1}{c^2} \frac{\partial H}{\partial t}, \quad (11)$$

ahol c a közegben érvényes hangsebesség, γ a gáz állandó nyomásra és térfogatra vonatkozó hőkapacitásának hányadosa. Az egyenlet nem tartalmazza a hővezetésből és viszkozitásból származó akusztikus veszteségeket, mely a valós körülményeket jól közelíti.

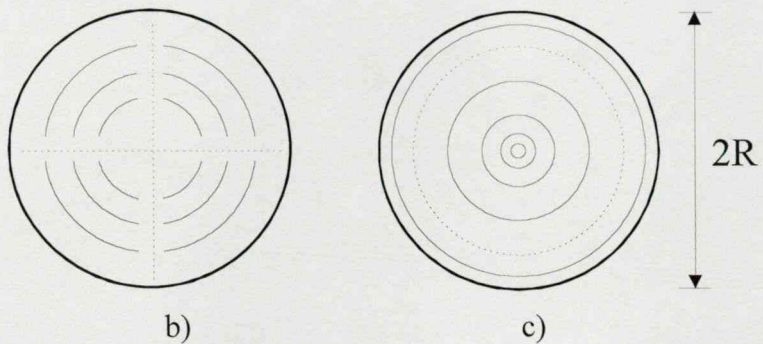
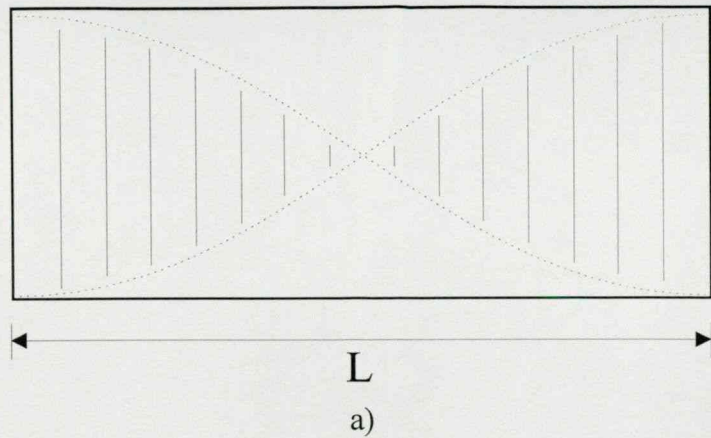
A (11) egyenlet megoldása – folytonos fényforrás szinuszos modulációját és rezonáns működtetést⁵ tekintve – a p akusztikus jelnek a (11)-et kielégítő p_j normál módusok (lásd 2.1.2 ábra) bázisa szerinti felbontásának

$$p(r, \omega) = \sum_j A_j(\omega) p_j(r) \quad (12)$$

³ A fotoakusztika reakciókinetikában való alkalmazásáról lásd bővebben a [10] dolgozatban.

⁴ Az emberi hallásküszöb ~20dB, az 1kHz és 3kHz közötti frekvenciatartományt tekintve.

⁵ A kamra akusztikus módusainak frekvenciájától eltérő frekvenciájú moduláció esetén (nem rezonáns működés) a fotoakusztikus jel a fentiektől eltérő, számítása megtalálható a [11] dolgozatban.

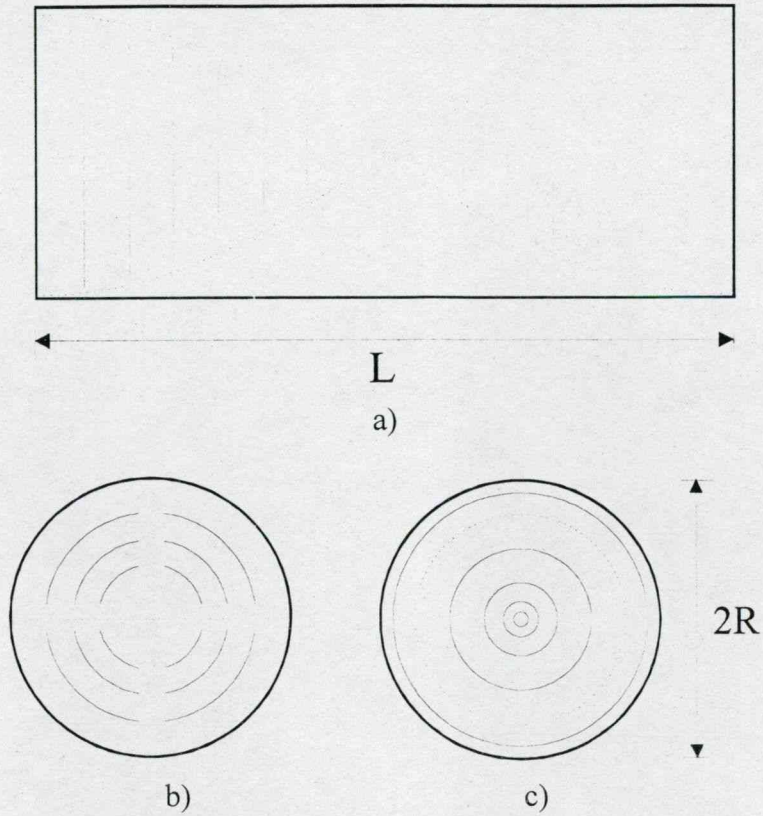


2.1.1 ábra.

Akusztikus normál módusok hengeres kamra esetén:

a) (első) longitudinális, b) (második) azimutális, c) (első) radiális.

behelyettesítésével történik. $A_j(\omega)$ jelöli a j -edik normál módushoz tartozó amplitúdót.



2.1.1 ábra.

Akustikus normál módusok hengeres kamra esetén:

a) (első) longitudinális, b) (második) azimutális, c) (első) radiális.

A (11) inhomogén differenciálegyenlet megoldása a homogén differenciálegyenlet p_j normál módusokra való megoldásával kezdődik. Figyelembe véve, hogy merev falú gáztartály esetén az akusztikus sebességkomponens falra merőleges vetülete a falnál nulla, a homogén egyenlet p_j -re való megoldása hosszú hengeres kamra esetén [12]:

$$p_j = J_m(k_r r) \cos(k_z z) \begin{bmatrix} \sin(m\phi) \\ \cos(m\phi) \end{bmatrix}, \quad (13)$$

ahol J_m az első fajú, m -ed rendű Bessel függvényt, k_r és k_z a megengedett longitudinális, illetve radiális módusok hullámszámát jelöli.

A homogén Helmholtz egyenlet (7) megoldásának behelyettesítésével a kamra j -edik módusának sajátfrekvenciájára kapjuk:

$$\omega_j = c \sqrt{k_r^2 + k_z^2}. \quad (14)$$

A (11) inhomogén differenciálegyenlet a normálmódusok amplitúdóját, az akusztikus veszteségeket is figyelembe vevő megoldása (részletesen lásd [8], [9]):

$$p(r) = \sum_j -\frac{i\omega}{\omega_j^2} \frac{S_j}{1 - \omega^2 / \omega_j^2 - (i\omega / \omega_j Q_j)} p_j(r), \text{ ahol} \quad (15)$$

$$S_j = \frac{\alpha(\gamma - 1)}{V_c} \int p_j^* IdV,$$

$$Q_j = \frac{\omega_j}{2g_j}.$$

Itt p_j^* a p_j (13) komplex konjugáltját, V_0 a teljes kamratérfogatot jelenti, az S_j integrál a H hőforrás és a p_j normálmódus közötti csatolást fejezi ki, Q_j pedig a j -edik *módus jósági tényezője*. Az ω_j módusfrekvenciához tartozó jósági tényező tehát egyenlő a módusfrekvencia és a fotoakusztikus teljesítményspektrum e frekvenciához tartozó félértékszélességének hányadosával.

A modulált, folytonos fényforrásból származó fényenergia abszorpciója után kialakuló fotoakusztikus jel a kamra r -rel jelölt helyén a p -re vonatkozó (15) és a normálmódusokat leíró (13) egyenlettel egyértelműen meghatározott.

Fotoakusztikus nyomás impulzusgerjesztés esetén

A folytonos gerjesztés esetével ellentétben, az impulzusgerjesztést követően az akusztikus veszteségek révén csökken az akusztikus tér energiája, tehát a normálmódusok amplitúdói időtől függően lesznek. A Helmholtz (11) egyenlet megoldása, mely mindezt figyelembe veszi [13]:

$$p(r, t) = \sum_j \frac{S_j}{D_j} p_j \exp \left[-\frac{\omega_j}{2Q_j} (t - T_H) + i\omega_j (t - T_H) \right]. \quad (16)$$

ahol D_j a normált sajátfüggvényekre vonatkozó térfogati integrál, T_H pedig a lézerimpulzus időtartama. Az itt szereplő S_j mennyiség megegyezik a (15) egyenletben felírttal, azzal a különbséggel, hogy a lézer intenzitása helyett annak E impulzusenergiáját tartalmazza.

A kétféle gerjesztési mód esetén kapott akusztikus nyomás (15) és (16) kifejezését összehasonlítva látható, hogy míg a modulált folytonos gerjesztés esetén az akusztikus nyomás

nagysága időben állandó, addig impulzusgerjesztés esetén – a rezonátor akusztikus módusainak frekvenciáitól és a hozzájuk tartozó jósági tényezőtől függő mértékben – exponenciálisan csökken.

Gyakran előforduló feladatot jelent ugyanazon fotoakusztikus kamrának folytonos lézerrel gerjesztett jeléből impulzuslézer alkalmazása esetén várható jelét megbecsülni. A fotoakusztikus jelkeltés szempontjából ekvivalens impulzusenergia ebben az esetben [13]:

$$E_{\text{Ekv}} = \frac{WQ_j}{\omega_j}, \quad (17)$$

ahol W a folytonos lézer teljesítménye, Q_j a rezonátor adott módusához tartozó jósági tényezője, továbbá ω_j a folytonos gerjesztés modulációs frekvenciája.

2.2. Fotoakusztikus gázdetektálás az alkalmazott lézerek szerinti áttekintésben

A fotoakusztikus gázdetektálásban, mint minden más spektroszkópai technika esetében, alapvető fontossággal bír a rendelkezésre álló gerjesztő fényforrás. A fotoakusztika elmúlt harminc éves története alapvetően kapcsolódik az alkalmazott fényforrások fejlődéséhez, megjelenéséhez, tekintsük át ezért a lézerek szerinti csoportosításban.

CO₂ lézer

A '70-es évek elejétől már egyre inkább tetten érhető a CO₂ lézerek térhódítása a nem koherens fényforrásokkal szemben. A lézer működési hullámhossza 10,6 μm és 9,6 μm köré esik, a CO₂ molekula (001) \rightarrow (100) és (001) \rightarrow (020) vibrációs átmeneteinek megfelelően. A folyamatos és impulzus módú működésre is használható lézer hullámhosszának beállítása a Littrow elrendezésű rezonátor rácsával történik. A két vibrációs átmenet rotációs vonalain érhető el a kvázi-folytonos, vonalról-vonalra történő (max. 1,8 cm^{-1}) hangolás. Megnövelt nyomás esetén a kiszélesedő vonalak környezetében azonban akár a 76 cm^{-1} hangolhatóság is elérhető [14].

Markus Sigrist máig tartó úttörő szerepet vállalt a CO₂ lézeren alapuló, a levegő tisztaságának mérésére és a kipufogó gázok elemzésére alkalmas fotoakusztikus gázkimutatás megalapozásában, illetve a gyakorlatban alkalmazható technikává való fejlesztésében [4].

Mivel a CO₂ lézer hullámhossztartományában megtalálható a legtöbb gázmolekulának karakterisztikus rotációs-vibrációs abszorpciós sávja, megjelenését követően e lézer vált a legelterjedtebbé a fotoakusztikus gázkimutatásban [15], [16], [17]. Kedvező hullámhossza és intenzitása révén rendkívül kis gázkoncentrációk kimutatására alkalmas. Etilén esetében például Frans Harren és munkatársai 6 ppt [18] érzékenységet értek el lézerrezonátoron belüli összeállításukkal, melyet semmilyen más technikával nem sikerült felülmúlni. Ilyen kis koncentrációk elérése az alkalmazások széles skáláját nyitja meg a fotoakusztika előtt: gyümölcstárolás alatt bekövetkező folyamatok [19], kék-zöld algák nitrogén megkötésének [20], de akár csótányok légzésritmusának, gázcseréjének vizsgálatában [6] is sikerrel alkalmazható.

Mezőgazdasági méréseken kívül az élelmiszeripar számára is jelentős vizsgálatokat végez Dane Bicanic és csoportja CO₂ lézeren alapuló fotoakusztikával [4]. Vizsgálataik alapján

például az ammónia kibocsátás növekedésének detektálása az egyik lehetséges előjelzése lehet a szabad levegőn tárolt hús romlásának [21].

Rezonátoron belüli fotoakusztikus gázdetektálás

Az egymódusú lézerdiodák közismerten csak kis fénytelsítmény (maximum néhány tíz, száz mW) leadására képesek. A telekommunikációs hullámhossztartományokon kívül eső diódák esetében, a kiforratlan gyártási technológiából következően, még ennél is kisebb teljesítménnyel kell beérni. Mivel a fotoakusztikus jel egyenesen arányos a kamrán átmenő fénytelsítménnyel, ezért a kis teljesítményű lézerforrások esetében többszöri sugárátmenettel, illetve lézerezonátoron belüli elrendezéssel lehet a kívánt teljesítményt elérni.

A lézerezonátoron belüli és kívüli fotoakusztikus jel összehasonlítását végezték el Peter Hess és munkatársai acetilén [22] és metánklorid [23] He-Ne lézer 3,39 μm hullámhosszán történő méréssel. A folytonos lézer nyalábját egy mechanikus fényszaggatóval modulálták a kamra egyik rezonancia frekvenciájának megfelelően. A rezonátoron belüli teljesítmény kb. 2-szeres volt a rezonátoron kívülihez képest, azonban ezt a fotoakusztikus kamra ablakainak abszorpciója erősen csökkentette. Vizsgálataik szerint kb. 150 Torr gáznyomásig (C_2H_4) a lézerműködést nem befolyásolták a rezonátoron belüli veszteségek, azonban e nyomásérték felett már jelentős mértékben csökkent a fotoakusztikus jel nagysága. A koncentráció (CH_3Cl) 250 Torr-ra való növelésekor a lézer kimenetén már nem tapasztaltak fényt, továbbá a kamrában megnövekedett abszorpció révén a rezonátor végablakára sem jutott fény, minthogy az ablak eltakarásának nem volt hatása a fotoakusztikus jelre. A maradék fotoakusztikus jelet az erősített spontán emisszió hatásának tulajdonították.

Mivel a lézerezonátoron belüli fotoakusztikus mérések zárt fotoakusztikus kamrákkal történtek, a kamra ablakok zavaró hatásainak (pl. versengő rezonátor módusok kialakulása, etalonhatás) kikerülése nem vált lehetségessé. További izgalmas kérdés volt a külső rezonátoros diódalézerek fotoakusztikus gázkimutatásban való alkalmazása, mely rendszer részletes vizsgálata még nem történt meg.

Mindezek alapján célul tűzöm ki:

1. Nyitott fotoakusztikus kamra külsőrezonátoros diódalézer rezonátorán belüli alkalmazásának vizsgálatát.

Szobahőmérsékletű félvezető lézerek

Míg a tranzistorok, félvezető diódák megjelenése a '70-es évek elektronikai indította el, addig a '80-as évektől egyre elterjedtebbé váló szobahőmérsékletű lézerdiódák [24] elsősorban a telekommunikáció forradalmát hozták. Az első generációs optikai kommunikációs rendszerekhez multimódusban, 850 nm környékén működő GaAs lézerdiódákat és optikai szálakat alkalmaztak. Az optikai szálak diszperziós veszteségének csökkentésére való törekvés eredményeképpen lettek a következő generációs lézerdiódák 1,3 μ m-es hullámhossz környezetére kifejlesztve (InGaAsP alapú félvezetők lézerek).

Az optikai jeltovábbítás következő állomása az 1,55 μ m-hez közeli hullámhosszakra épített átviteli rendszerek alkalmazása lett. Ezen a hullámhosszon az optikai szál veszteségének minimuma van, így akár 100 km vagy még nagyobb átviteli távolságot is el lehet vele érni. A maradék optikai diszperziós veszteség csökkentésére két út kínálkozott: egyrészt az optikai szál alacsonyabb diszperziójú hullámhossza felé való elmozdulás, másrészt az 1,55 μ m-en működő lézerdiódák spektrális sáv szélességének csökkentése. Ez utóbbi út vezetett az egymódusú (10-100 MHz sáv szélességű) lézerdiódák kifejlesztéséhez.

A távközlési célra fejlesztett lézerdiódák esetén a fenti követelményeken kívül további kíváncsi volt a dióda hullámhosszával szemben, hogy a normál levegőben jelenlévő gázok abszorpciós tartományán kívül essen. Az ily módon kiszűrt gázok spektroszkópiai detektálására tehát a távközlési lézerdiódák alkalmatlanok. Speciális hullámhosszokon működő diódák ezért csak az utóbbi időben váltak elérhetővé (meglehetősen magas áron).

Fabry-Perot lézerdiódák

A félvezető lézer esetében az erősítő közeg egy vékony ($\leq 0,2 \mu$ m) félvezető anyag, mely egy p-n átmeneten keresztül elektromosan gerjesztett állapotba hozható. Az aktív tartományba injektált elektronok és lyukak sugárzásos rekombinációja kelti a fotonokat. Ha az injektált töltéshordozók sűrűsége meghaladja a populáció inverzióhoz szükséges értéket, optikai erősítés jöhet létre. Az optikai visszacsatolást egy a félvezető hasáb hasított végei által határolt Fabry-Perot rezonátor adja. Ebben az esetben nincs szükség végtükrökre, a félvezető anyag nagy törésmutatója következtében kb. 30 %-os reflexió jön létre.

A két félvezető réteget úgy választják meg, hogy közel azonos legyen a rácsállandójuk és az eltemetett réteg tiltott sávja kisebb legyen, mint a környezeté. A p-n átmenet létrehozásához az aktív réteg környezetét megfelelő mértékben p- és n-típusúra szennyezik. Előfeszítéskor a

töltéshordozók a középső rétegbe jutnak és a tiltott sáv szélességének különbsége miatt bezárva is maradnak, ahol az egymást követő rekombinációk létrehozzák az optikai erősítést.

A félvezető lézer hullámhosszát a tiltott sáv szélessége ($E_g \approx hc/\lambda$) és az aktív tartomány félvezető anyagának minősége határozza meg. Így például a $0,87\ \mu\text{m}$ környezetében GaAs, $0,92\ \mu\text{m}$ körül InP használható [25]. A rácsállandók közel azonosságának fenntartása mellett harmadik, sőt negyedik anyag (fém) bevonására is szükség lehet a kívánt hullámhossztartomány eléréséhez. $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-x}$ ötvözetek esetében például az egyes komponensek mol törtjének megfelelő megválasztásával történik a lézer hullámhosszának beállítása.

A lézerműködés alapvető feltétele, hogy az aktív anyagban az erősítés értéke meghaladja rezonátor veszteségeit. Mivel a lézerdiódák esetében a diódán átfolyó áram (i) növekedésével nő az elektron-lyuk rekombináció, ezért a lézerműködés létrejöttéhez az áramnak egy küszöbértéket (i_t) kell elérnie/meghaladnia. A küszöbáram felett a lézerdióda optikai teljesítményének (P_0) függése [25]:

$$P_0 = \eta_d (i - i_t) \frac{h}{e} \frac{1}{\lambda_0}, \quad (18)$$

ahol h a Planck állandót, e az elektromos töltést, λ_0 a lézer hullámhosszát és η_d a rezonátoron kívüli, külső kvantumhatásfokot jelöli. A fenti kifejezésből látható, hogy a lézerküszöb felett a fénytjeljesítmény és az áram között viszony lineáris. Az arányossági tényezőt a lézerdióda differenciális érzékenységének nevezik. Ha fenti, kilépő fénytjeljesítményre vonatkozó kifejezésbe a külső kvantumhatásfok helyett annak kilépési hatásfokkal leosztott értékét helyettesítjük, az erősítő közegben jelenlévő fénytjeljesítményt kapjuk. Mivel a hasznos fény kilépési vesztesége és a rezonátor veszteség hányadosával definiált kilépési hatásfok egynél kisebb szám, a rezonátoron belüli fénytjeljesítmény a kisugárzotténak akár tízszerese is lehet! A lézerdióda biztonságos használatakor mindezt figyelembe kellett venni.

A lézerdióda longitudinális módusainak kialakulása más lézerekéhez hasonlóan történik. Ideális körülmények között a legkisebb erősítésnek is elegendőnek kellene lennie az oldalmódusok elnyomásához. A gyakorlatban azonban az oldalmódusok teljes kiürítését számos jelenség akadályozza: spontán emisszió, térbeli- és spektrum lyukégetés. A spektrális emissziós tartományban az egyes módusok közötti frekvenciakülönbség

$$\nu = c_0 / 2nd. \quad (19)$$

A kifejezésben c_0 a vákuumbeli fénysebességet, n az aktív közeg levegőre vonatkozó törésmutatóját, d az aktív közeg véglapjai által határolt hosszát jelöli. A lézerdióda anyagának viszonylag nagy törésmutatója (~ 3) és kis mérete folytán ($\sim 400 \mu\text{m}$) a rezonátormódusok frekvenciátávolsága a GHz-es tartományba esik.

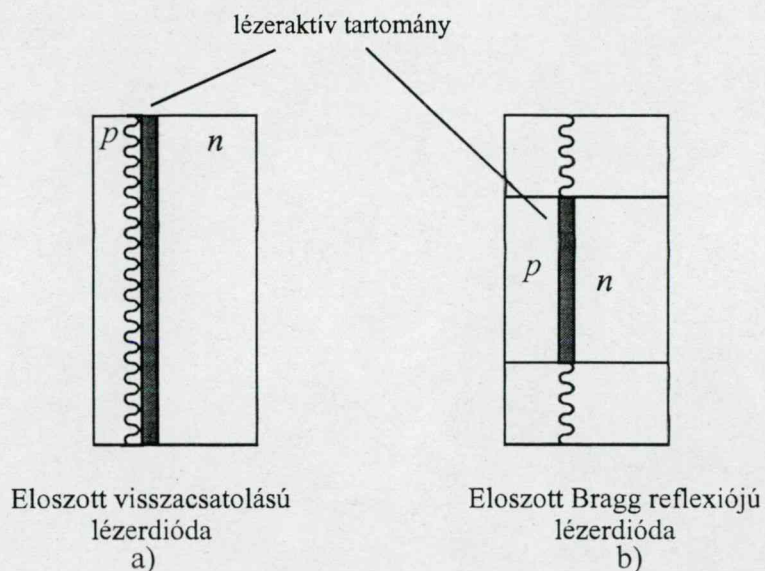
A Fabry–Perot lézerdióda módusszerkezete áramával és hőmérsékletével együtt változhat, egymódusú működésből több módusú állapotra válthat és vissza. Spektroszkópiai alkalmazásra így csak igen korlátozottan alkalmazható.

A néhány volt feszültségen, mA-es árammal működtethető lézerdiódák hullámhosszának hangolása a dióda hőmérsékletén, illetve áramán keresztül történhet. A dióda áramának megváltozása az aktív tartományon disszipálódott elektromos teljesítményen keresztül hőmérsékletének változását vonja maga után. Mindez a félvezető réteg hőtágulása folytán a (19) összefüggésnek megfelelően a lézer hullámszámának (hullámhosszának) megváltozását eredményezi. A folyamat rendkívül gyors, akár MHz-es modulációt is megenged (távközlés). A hőmérséklet- és áram-instabilitásokra való érzékenységből következően a lézerdiódák spektroszkópiai alkalmazhatóságához nagy stabilitású hőmérséklet- és áramszabályozás szükséges.

Elosztott visszacsatolású lézerdiódák

A félvezető lézerek spektrális sáv szélességének csökkentésére alapvetően két módszer terjedt el: a Fabry–Perot típusú lézerdióda külső rezonátorba való helyezése (lásd alább), illetőleg a lézerdióda anyagában optikai rács létrehozása. Ezen utóbbi módszeren alapul a széles körben elterjedt elosztott visszacsatolású és elosztott Bragg reflexiós lézerdióda.

Míg az elosztott visszacsatolású lézerdiódák [26], [27] esetében a belső rácsról jövő visszacsatolás a teljes rezonátorhossz mentén történik (2.2.1. a) ábra), addig az elosztott Bragg reflexiós lézerdiódáknál a rezonátor két végéhez csatlakozó rácsról következik be (2.2.1. b) ábra). Az optikai rácsot a lézerdióda anyagában periodikus törésmutató változással hozzák létre. A dióda sugárzásának visszacsatolása mindkét esetben a hullámhosszfüggő, reflektált Bragg szóráson alapul.



2.2.1 ábra.

Elosztott visszacsatolású lézerdiódák két fő típusának sematikus rajza.

Az elosztott visszacsatolt lézerdiódák esetében, az oldalmódusok elnyomásából következően, az egy módusú működés biztosított, azonban a módusgrásmentes hangolhatóság csak egyes áram, hőmérséklettartományokon valósul meg.

Tipikus hangolási tartományuk néhány nanométer, köszönhetően viszonylag kis hőmérsékletangolási együtthatójuknak ($\sim 0,1 \text{ nm}/^\circ\text{C}$). A közeli infravörös hullámhossztartományban ez a hangolási tartomány a gázmolekuláknak csak néhány abszorpciós vonalát tartalmazza. Ahhoz, hogy az egyes gázkomponensek kimutatása maximális érzékenységgel történjen, a lézerdiódának a lehető legnagyobb abszorpciójú vonala hullámhosszán kell működnie, ezért a diódákat speciálisan erre a hullámhosszra kell készíteni. A diódák egyedi gyártása azonban jelentősen drágítja alkalmazásait.

A lézerdióda áramának modulációjával az intenzitásán kívül – típustól függő mértékben – hullámhossza is együtt változik. A diódák ezen tulajdonságát alapul véve alkalmazhatók a hullámhossz-modulációs (derivatív) spektroszkópiában is. Ebben az esetben a lézer hőmérsékletének (hullámhosszának) lassú, azonos irányba történő hangolása alatt árama egy jelgenerátorral magasabb frekvencián (kHz) kerül modulálásra. A detektor jele a modulációs frekvenciára állított fázisérzékeny erősítőn keresztül az abszorpciós vonal alakjának hullámhossz szerinti deriváltját adja. Ez az érzékeny detektálási mód igen elterjedt az abszorpciós spektroszkópiában, és – mivel nem kelt ablakjelet, háttérmentes – szintén jól alkalmazható a fotoakusztikus detektálásban [28] is.

Szobahőmérsékletű diódalézereken alapuló fotoakusztikus gázdetektálás

Mire a szobahőmérsékletű lézerdiódák elérhetővé váltak a fotoakusztikus spektroszkópia egy mind elméletileg mind kísérletileg megalapozott tudományterületté fejlődött. A jól bevált lézerforrások (CO₂, CO, HeNe, festéklézerek) és a kiforrott konstrukciójú kamrák rendkívül kis gázkoncentrációk kimutatását tették lehetővé. A '70-es években megindult fejlődés azonban bő tíz évvel később már veszített lendületéből, főként más gázanalízisre alkalmas technikákon (pl. gázkromatográfia, FT-IR) alapuló műszerek kereskedelmi forgalomban való megjelenése folytán.

A közép infravörös hullámhosszon (3-30 μ m) működő ólomsó lézerdiódák megjelenésének hatása nem került el a fotoakusztikus spektroszkópiát sem. Emissziós hullámhossztartományuk számos, környezetvédelmi szempontból jelentős gáz nagy abszorpciójú sávjába esik. Ebből kifolyólag kimagasló érzékenységet sikerült elérni, például CO₂ (50 ppm [29]), illetve CO (40 ppb [30]) kimutatása esetében. Az ólomsó lézerdiódák széleskörű alkalmazásának azonban korlátot szab a stabil működésükhöz elengedhetetlen alacsony hőmérséklet (LN₂) fenntartása, és viszonylag kis teljesítményük. Mindezen hátrányok ellenére érdekes példának számít az a rakétával kilőtt – lézer abszorpciós technikával vízgőz és szénmonoxid mérésére használt – mérőeszköz mely a légkör 11-60 km-es magasságáról szolgáltatott mérési eredményeket [31].

A telekommunikáció révén előtérbe kerülő szobahőmérsékletű lézerdiódák újabb lökést adtak a fotoakusztikus alkalmazások keresésének. A lézerdiódák – mint ahogy az előző fejezetben ismertetésre kerültek – számos jó, és néhány nem túl kedvező tulajdonsággal rendelkeznek a „hagyományos” gázlézerekkel összehasonlítva. Összességében azonban kis méretük, könnyű kezelhetőségük és szabályozhatóságuk révén jó lehetőséget nyújtanak a fotoakusztikus gázérzékelés széles körben való elterjedéséhez és gyakorlati alkalmazására.

A lézerdiódák fotoakusztikus spektroszkópiában való használatának egyik jelentős előnye a lézer intenzitásának árammal való modulálhatóságában rejlik. Az akusztikus zajforrásként is jelentős külön mechanikus fényszaggató eszközre (chopper) így nincs szükség. A Fabry–Perot lézerdiódák esetében a dióda áramának változása azonban módusszerkezetének változásával járhat, ami keskeny abszorpciós vonalú gázok esetében megbízhatatlan fotoakusztikus jelhez vezethet. A lézerdiódán alapuló fotoakusztikus gázkimutatásban így az elosztott visszacsatolású lézerdiódák, és a külső rezonátoros diódalézerek részesülnek előnyben.

Úttörő jellegű munkába kezdett e téren Fehér Miklós, mikor Ph.D. munkájának témájául a diódalézereken alapuló fotoakusztikus gázdetektálást választotta. 1994-ben Miklós Andrással,

Y. Jiang-gal és J.P. Maier-ral közösen megjelentetett dolgozata [28] az első mérőföldkőnek számít e területen. A szerzők egy 1,531 μm hullámhossz környezetében működő, $\sim 5\text{ mW}$ teljesítményű elosztott visszacsatolású lézerdiódát alkalmaztak ammónia kimutatására. Vizsgálatokat végeztek az amplitúdómodulációs és a frekvencia modulációs gerjesztésnek a fotoakusztikus jel nagyságára gyakorolt hatására. Eredményeik alapján – a várt egyenlőséggel ellentétben – az előbbi módszerrel végzett mérések közel 5-ször érzékenyebb kimutatást tettek lehetővé, mint a frekvencia moduláció esetében. Az eltérés mélyebb vizsgálatára azonban nem tértek ki a szerzők.

Az atmoszférikus nyomáson végrehajtott kísérletek jelentős eredményre vezettek, a kimutatható legkisebb ammónia koncentrációra 8 ppb adódott⁶!

A diódalézer hullámhossz-modulációja során keltett fotoakusztikus jel elméleti tárgyalására Miklós András, Bozóki Zoltán, Y. Jiang és Fehér Miklós ugyanazon évben megjelent dolgozatában [32] került sor. A jelkeltés mechanizmusán kívül a fotoakusztikus jelnek a lézernyaláb átmérőjétől való függését is vizsgálták, mind elméleti mind kísérleti úton. A fenti összeállításban elvégzett kísérletek erős korrelációt mutattak a két mennyiség között, a nyalábátmérő csökkentésével ugyanis nőtt a fotoakusztikus jel erőssége. Sajnos az elméleti munka nem nyújtott teljes magyarázatot erre a megfigyelésre.

A dióda lézeren alapuló fotoakusztikus gáزدetektálás időrendben következő állomása az A. Petzold által készített korom érzékelő berendezés [33] volt⁷.

A kísérleti vonalat ezt követően a JATE Optikai és Kvantumelektronikai tanszékén működő Prof. Szabó Gábor és Dr. Bozóki Zoltán által vezetett kutatócsoport vette át.

A metán természetes háttérkoncentráció közeli ($\sim 6\text{ ppm}$) kimutatása kitüntetett gyakorlati jelentőséggel bír mind a környezetvédelemben, mind pedig az ipari technológiák körében. Egy nagy érzékenységgű, specifikus, telepíthető gáزدetektor jelentős érdeklődésre tarthat számot. A szobahőmérsékletű lézerdiódák hullámhossztartományában a metán számos vibrációs kombinációs sávja található, melyek közül a két legjelentősebb:

⁶ Az eredmény későbbi reprodukálása nem járt sikerrel (lásd 3.3.3. fejezet), mely alapján a kimutathatósági határ értéke megkérdőjelezhető.

⁷ A berendezés részletesebben a 2.4. fejezetben kerül ismertetésre.

Középponti hullámhossz (nm)	Abszorpciós átmenet	Abszorpció
1330	$\nu_2 + 2 \nu_3$	10^{-3} [34]
1650	$2 \nu_3$	10^{-2} [35]

2.1. táblázat

Metán két jelentősebb abszorpcióval rendelkező sávja a közeli infravörös tartományban.

Direkt optikai abszorpció mérésével 14 ppm számított kimutathatósági határt sikerült elérni, azonban fotoakusztikus detektálás ezeken a hullámhosszakon szobahőmérsékletű lézerdiódával nem történt.

Célul tűzöm ki ezért tehát:

2. 1,6 μm hullámhosszon működő DFB lézerdiódát tartalmazó fotoakusztikus gázdetektáló elrendezés megépítését metán kimutatására. Megvizsgálom az elosztott visszacsatolású lézerdiódák fotoakusztikus gázdetektorban való alkalmazhatóságát.

Külső rezonátoros dióda lézerek

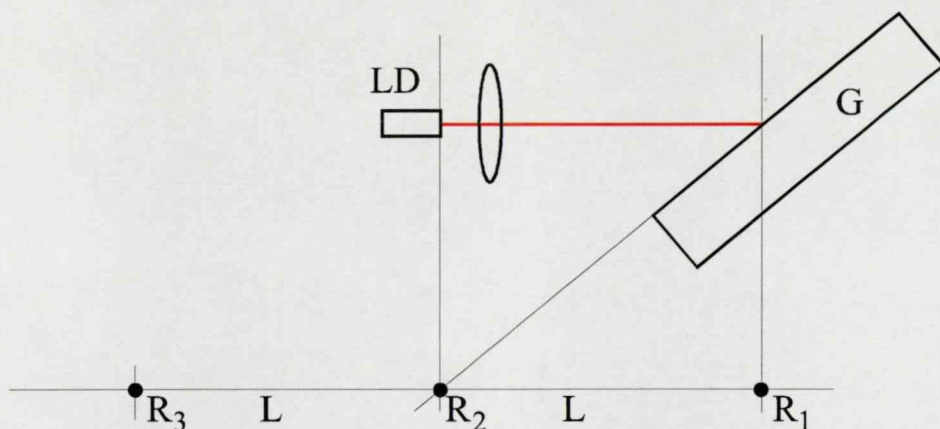
A Fabry–Perot típusú lézerdiódákhoz kapcsolt külső rezonátorral szintén egymódusú működés valósítható meg. Egyik lehetséges megvalósítási módja a lézerdióda saját rezonátorán kívül egy másik, csatolt rezonátor létrehozása. Két tipikus megoldás a dióda fényének külső tükörrel való visszacsatolása és a dióda anyagában ([36], [37]) a rezonátorra merőleges karcolat segítségével további Fabry–Perot rezonátor létrehozása [38]. Az aktív térrészben keletkező fotonok ekkor két, különböző sávszélességű csatolt rezonátort látnak, melyek megfelelő méretezésével az oldalmódusok elnyomása sikeresen oldható meg. Mindkét megoldásnak hátránya azonban, hogy a spektroszkópiai alkalmazásukhoz szükséges egymódusú, folyamatos hangolhatóságot nem tudják biztosítani.

Az egymódusú működés másik – festéklézerekénél is alkalmazott – módja a lézerdióda aktív optikai rezonátorba való helyezése. A két rezonátor csatolásának minimalizálása érdekében a dióda saját rezonátorának jóságát megfelelő tükrözésmentes bevonattal (reflexió $\sim 10^{-4}$) kell csökkenteni. Diszperziós elemként optikai rácsot alkalmaznak a Littrow-, illetve a Littmann (-Metcalf) elrendezésű rezonátorban. A Littrow konfiguráció jellemzője, hogy a rács autokollimációs helyzetben helyezkedik el, míg a Littman elrendezésben a rácsot súrlódó beesésben éri a lézernyaláb. Az első rendben elhajló nyaláb megfelelő hullámhosszú részére merőlegesen helyezkedik el a hangoló tükör [39]. A külső rezonátor optikai hossza néhány

centimétertől akár egy méterig is terjedhet [40]. A rezonátor hossza és a rácsról jövő erősen hullámhossz-szelektív visszacsatolás révén a lézer egymódusú, keskeny sávszélességű működésre kényszerül [41], mely igen kívánatos a spektroszkópiai célú alkalmazásoknál.

A lézer hullámhosszhangolása a külső rezonátor konfigurációjától függően az optikai rács (Littrow), illetve a hangoló tükrök (Littman) forgatásával történik. Mindkét elrendezésben megvalósítható a módusugrásmentes, egymódusú, folytonos hangolás, melynek eléréséhez a rezonátor elemeinek (lézerdióda, rács, tükrök) megfelelő geometriai elhelyezkedése szükséges. Ezen állapot eléréséhez meg kell oldani a rács (tükrök) elfordításakor együtt fellépő hullámhossz- és rezonátorhossz-változás összehangolását, mely a rácsot (tükröt) forgató kar forgáspontjának helyes megválasztását kívánja meg.

Littrow elrendezés esetén a folytonos hangolhatóság a 2.2.2. ábrán látható módon választott három forgáspont esetén (R_1 [42], R_2 [43], R_3 [44]) biztosítható.



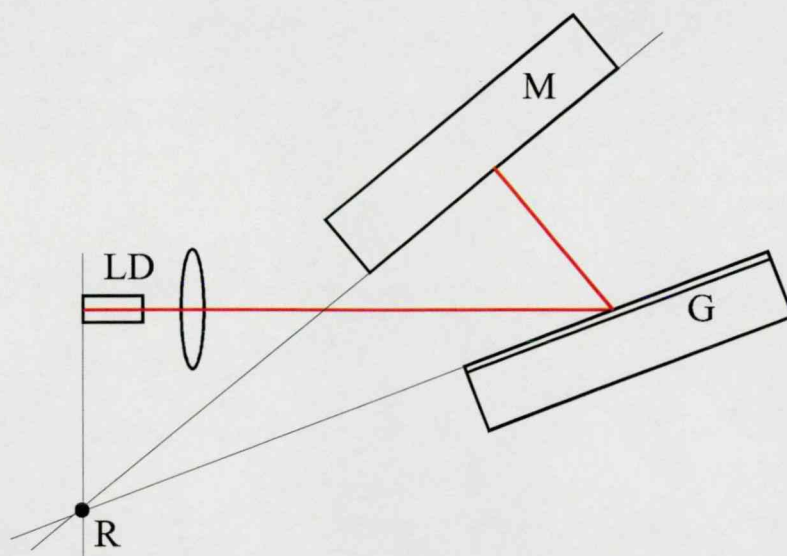
2.2.2. ábra.

Littrow elrendezésű külső rezonátoros dióda lézer folytonos hangolhatósági feltételeinek szemléltetése.

Az ábra jelöléseinél: LD lézerdióda, G optikai rács, $R_{1,2,3}$ a folyamatos hangolhatóságnak eleget tevő forgástengely helyek, L a lézerdióda és a nyaláb-rács találkozási pontja közötti távolság.

Littrow rezonátort alkalmazva 15 nm-es ($1,26 \mu\text{m}$), sőt 82 nm-es ($1,54 \mu\text{m}$) hangolhatóságot is sikerült elérni ([42], [45]).

Csakúgy, mint a Littrow rezonátornál, a folytonos hangolhatóság a Littman rezonátor esetében is a hangoló elem forgáspontjának helyes megválasztásán múlik. Ebben az esetben a hangolhatóság szükséges feltétele, hogy a forgáspont a hangolótükrök, a rácsfelület és a lézerdiódán átmenő nyalábra merőleges síkok metszéspontjára essen (2.2.3. ábra).



2.2.3 ábra.

Littman elrendezésű dióda lézer folytonos, módusugrásmentes hangolhatósági feltételeinek szemléltetése. Az ábra jelölései szerint: LD lézerdióda, M tükör, G optikai rács, R a hangolási feltételnek leget tevő forgástengely helye.

A Littmann elrendezés alkalmazásával 40 nm-es hangolhatóságot demonstráltak a legutóbbi időben [46]. A rezonátor hangolhatóságának kényes pontja a valós forgáspont helyének optimálistól való eltérése. Ez a rezonátor beállíthatóságának sarokkövét jelenti. Mohácsi és Szakáll diploma dolgozatukban [47] megvizsgálták a beállítás pontosságának hatását a hangolhatóságra. Eredményeik alapján, milliméteres pontosság THz-es egymódusú hangolhatóságot eredményez, mely az abszorpciós vonalak néhány GHz-es félszélességével összehasonlítva igen kedvező. Littman rezonátor esetében a lézernyaláb kétszeres diszperziót szenved, így ezen rezonátor típus alkalmazásával a Littrow elrendezésűnél kisebb, akár 20 kHz [48] sávszélesség is elérhető.

A külsőrezonátoros diódalézerek fenti hangolási tulajdonságaik alapján fotoakusztikus spektroszkópiai összeállításokban is jól alkalmazhatók. Széles hangolhatósági tartományuk a gázok szelektív kimutatásában nyer jelentőséget. Több gázkomponens egymást átfedő abszorpciós sávja esetén ugyanis a lézer hangolásával igen nagy valószínűséggel található átfedéstől mentes abszorpciós vonal. Ami az egymódusú, módusugrásmentesen hangolható dióda lézer finom hangolásával elérhető, az a közép infravörös tartományon működő gázlézerek esetében csak áhított állapot: hogy a gázkomponens abszorpciós vonalának mindig maximumán – az érzékelő legérzékenyebb „állásában” – történjenek a mérések.

A lézerrendszer fotoakusztikus spektroszkópiai alkalmazásához – folytonos lézer lévén – szükséges a lézer amplitúdójának illetve hullámhosszának (frekvencia moduláció) akusztikus frekvenciákon való modulálhatósága. A külső rezonátoros diódalézer esetében az amplitúdómoduláció egyszerűen, a lézerdióda áramának modulációjával történik.

Külső rezonátoros diódalézerek a – fentebb tárgyalt előnyös tulajdonságaik ellenére – a fotoakusztikus gázdetektálásban nem kerültek alkalmazásra. Kereskedelmi forgalomban kapható típusainak ára gázérzékelő rendszerben való alkalmazásaikat jelentősen korlátozza, így célul tűzöm ki:

3. Littman elrendezésű külső rezonátoros dióda lézer fejlesztését fotoakusztikus gázdetektálás céljára. A dióda lézerrel végzett fotoakusztikus mérések során az adott rendszerrel és hullámhossztartományon elérhető – a választott gázra vonatkozó – gyakorlati kimutathatósági határ meghatározását.

Indukált Raman szóráson alapuló lézerforrás

Egy gázdetektáló rendszer esetében elengedhetetlen követelmény az alkalmazott módszer specifikussága a kiválasztott gázkomponensre. A fentebb említett lézerek esetében a széles hullámhossz tartományon sugárzó lézerforrás fényét egy lézerrezonátor segítségével lehet a kívánt hullámhosszra, illetve közelébe (CO_2) hangolni. A hangolható optikai rezonátorok azonban rendkívül érzékenyek beállításuk pontosságára, hőmérsékleti-, mechanikai stabilitásukra. Egy állandó hullámhosszú gerjesztő lézert alkalmazó indukált Raman effektuson alapuló elrendezés nem hordozza ezeket a hátrányokat, így gyakorlati alkalmazása indokolt. Az indukált Raman sugárzás esetén a kibocsátott Stokes-i foton és a gerjesztő foton közötti energia különbség éppen az adott gáz alap és első vibrációs energiaszintje közötti különbségnek felel meg. Az indukált Raman Stokes-i sugárzás a gerjesztő nyaláb irányával megegyező és azzal ellentétes irányba lép ki, közel azonos divergenciával. A fotoakusztikus Raman spektroszkópia számára e tulajdonságok két igen fontos következménnyel bírnak:

- a gerjesztő fény hullámhosszával bíró és Stokes-i fotonok a fotoakusztikus kamrában lévő ugyanazon gázmolekulákat Raman Stokes-i sugárzásra készítetik. Mivel a gerjesztő nyalábbal együtt a Stokes-i fotonok is a fotoakusztikus kamra ugyanazon tartományára vannak fókuszálva, a Raman Stokes-i sugárzás erősített lesz, valószínűsége megnő, több molekula kerül vibrációsan gerjesztett állapotba.



- A Stokes-i Raman sugárzás után visszamaradó, lokálisan elhelyezkedő, vibrációsan gerjesztett (termikusan „meleg”) molekulák egymással való ütközés útján jutnak alapállapotba, ami a kamrában hangként, fotoakusztikus jelként érzékelhető.

Az indukált Stokes-i Raman sugárzás energiája az alábbi, jól ismert alakú kifejezés szerint növekszik:

$$E_l = E_s(0) \exp(G), \quad (20)$$

ahol $E_s(0)$ a kamra elején, $E(l)$ a kamrából kilépve az erősített Stokes-i sugárzás intenzitása, G a kumulatív erősítési tényező. A kumulatív erősítési tényező magában foglalja az erősítési tényezőt (g), a gerjesztő nyaláb teljesítményét (P), a gerjesztő lézer és a Stokes-i sugárzás hullámhosszát (λ_p, λ_s), a nyalábokra vonatkozó konfokális paramétert (b), valamint a közeg l hosszának hatását [49]:

$$G = \frac{4gP_p \tan^{-1}(l/b)}{\lambda_s + \lambda_p}. \quad (21)$$

Az erősítési tényező a

$$g = \frac{2 \lambda_s^2 \Delta N}{h \nu_s \pi \Delta \nu} \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \quad (22)$$

összefüggés szerint függ az átmenetben résztvevő molekulaszámtól (ΔN), a Stokes-i fotonok hullámszámától (ν_s), illetve a kiindulási és a gerjesztett állapot közötti hullámszám különbségtől ($\Delta \nu$) és a molekula adott hullámhosszára vonatkozó differenciális hatáskeresztmetszetétől $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)$.

Az indukált Raman effektushoz egy minimális küszöbérték tartozik, mely a kumulatív erősítési tényező közel 25-ös értékének felel meg [50]. A gyakorlati alkalmazás céljára megfelelő Stokes-i nyaláb intenzitásának eléréséhez tehát – a fenti kifejezések alapján – az elegendő hosszúságú Raman kamrának megfelelő nyomású és Raman hatáskeresztmetszettel rendelkező gázt kell tartalmaznia.

Az indukált Raman gerjesztéshez általában két, különböző hullámhosszú lézer használatos. Az egyik lehet állandó hullámhosszú (gerjesztő), míg a másik egy hangolható lézer, melyet a

gázmolekulák első Stokes-i átmenetére hangolják. Ezen elrendezés egyik előnye, hogy lehetséges teljes vonalalak felvétele, így spektroszkópai célra is alkalmazható.

Két, különböző hullámhosszon működő lézer használata azonban meglehetősen költségessé és nehezen kezelhetővé teszi az indukált Raman szóráson alapuló detektorrendszereket. Az egyetlen, állandó hullámhosszú lézert tartalmazó elrendezések esetén a gerjesztő lézer általában szilárdtest vagy gázlézer [51] [52], mely alkalmasabb laboratóriumon kívül is használható mérőrendszerben való alkalmazásra. Az indukált Raman effektus ebben az esetben egyetlen fotonból jön létre, és erősödik, amíg a közeget el nem hagyja. A konverziós hatások, mint előbb is, a pumpáló nyaláb energiájának akár 75 %-át is elérheti [52]. A Raman gerjesztés révén nem csak első rendben jelentkező Stokes-i, hanem anti-Stokes-i sugárzás is létrejöhet megfelelő teljesítmény és geometriai feltételek esetén.

A Raman gerjesztésre használt kamrák hossza általában 0,5 m-től 2 m-ig terjed. A gyakorlati alkalmazást szem előtt tartva azonban egy ezeknél rövidebb (0,1 - 0,2 m) kamra jelentősen kisebb méretű és így potenciálisan nagyobb érdeklődésre számot tartható detektort eredményezne. A méretcsökkenéssel járó konverziós hatásokvesztés csökkentésére számos dolgozatban különböző megoldások kerültek publikálásra, melyek alapvetően a kiindulási Stokes-i fotonok számának növelésén alapulnak. Így például, ha a gerjesztő nyaláb egy részét egy megfelelő lézerfestéket tartalmazó küvettán átvezetjük a keletkező fluoreszcencia sugárzás tartalmaznia fogja a Stokes-i sugárzás hullámhosszáinak megfelelő fotonokat is. A fluoreszcencia sugárzást visszavezetve a gerjesztő nyaládba a Raman kamra után akár 10-szeres hatások növekedés is elérhető [53].

Indukált Raman szórás esetén nem csak a pumpáló nyaláb terjedési irányával megegyezően lép ki Raman sugárzás, hanem azzal ellenkezően is (visszaszórt sugárzás). Ez a visszaszórt sugárzás egy tükörrel visszafordítható az eredeti nyaládba terjedési irányába, mely így azt erősítve a közegben az előre szórt nyaláb erősítését eredményezheti. Közel 3-szoros hatások növekedéshez vezetett ez a megoldás 1,06 μm -en működő Nd:YAG gerjesztő lézer és metán gáz esetében [54]. A spontán emissziót alkalmazó megoldással összehasonlítva ez utóbbi elrendezés előnye az egyszerűség.

A (21) és (22) egyenletekből megállapítható, hogy a gázmolekulák differenciális hatáskeresztmetszete – abszorpciós rezonancián kívül – függ a gerjesztő lézerhez (ν_0) és a Raman átmenethez tartozó hullámszám (ν_j) különbségének negyedik hatványától [55]. A kumulatív erősítési tényező így tehát arányos a gerjesztő lézer hullámszámának négyzetével,

ami azt jelenti, hogy rövidebb hullámhosszak felé haladva a Stokes-i sugárzás intenzitása növekszik. A lézer hullámhosszát és a nyaláb jóságát figyelembe véve optimális választást jelenthet egy a látható hullámhossztartományban működő (532nm) frekvencia kétszeresített Nd:YAG szilárdtestlézer alkalmazása.

Indukált Raman effektuson alapuló gázkimutatási vizsgálatok pozitív eredményeinek gyakorlati vonzata is van, megnyílhat az út olyan Raman aktív gázok (pl. hidrogén) kimutatása előtt, melyek más módszerrel csak kis érzékenységgel, illetve nagy apparátussal történhetnek.

A fentiek alapján célul tűzöm ki:

4. Indukált Raman effektuson alapuló 532 nm-es gerjesztési hullámhosszat alkalmazó lézerforrás kifejlesztését, melynél a Stokes-i sugárzás erősítése dielektrikus tükörről való visszacsatolás útján történik. További célom a lézerrendszer fotoakusztikus detektálásra való alkalmazhatóságának vizsgálata.

Fotoakusztikus jelkeltés indukált Raman szórással

A fotoakusztikus Raman spektroszkópia egy meglehetősen új terület, mely 1980 körül vált J.J. Barrett [56], M.J. Berry [57] [58] és G.A. West [59] dolgozatai révén a tudományos társadalom számára ismertté.

A fotoakusztikus Raman spektroszkópiában alkalmazott kísérleti elrendezések tipikusan két, külön a gerjesztő és a Stokes-i sugárzással megegyező frekvenciára hangolt lézert használnak. A gerjesztő lézer hullámhossza majdnem tetszőleges lehet. Mivel azonban a Raman effektushoz tartozó hatáskeresztmetszet a hullámszám negyedik hatványával arányos [60], a rövidebb hullámhosszakon működő folytonos, illetve impulzus üzemi lézerek kerülnek előtérbe. A második, folytonosan hangolható lézer frekvenciájának hangolása úgy történik, hogy az megegyezzen a pumpáló és a gáz Raman aktív frekvenciájának különbségével. A két kollimált lézernyaláb elektromos térerősségvektorai és a közeg közötti kölcsönhatás a közeg harmadrendű szuszceptibilitásán keresztül történik.

A fotoakusztikus Raman spektroszkópia elméleti analízisét részletesen J.J. Barrett és D.F. Heller tárgyalják [61] dolgozatukban. Magát a technikát, és annak alkalmazásait G. West és K.V. Reddy 1983-ban megjelent dolgozatukban [62] tekintették át részletesen.

Számos molekula igen nagy érzékenységgel kimutathatóságát sikerült ezzel a módszerrel elérni [63], melyek eredményeit az alábbi táblázatban foglaltam össze:

Gáz	Kimutathatósági határ (ppm)	Gerjesztő lézer energiája (mJ)	„Próba” lézer energiája (mJ)
CH ₄	1	50	14,5
CO ₂	2,5	20	18
N ₂ O	20	15	27

2.2. táblázat.

Különböző gázok fotoakusztikus Raman spektroszkópiával való kimutathatóságának eredményei [63].

A módszer gyakorlati alkalmazásának egyik korlátja, hogy a mérésekhez két lézer szükséges, további az egyik lézer folyamatos hangolhatósága. Ezekről a hátrányokról mentes az a megoldás melyet, – ugyanazon elrendezést alkalmazó kutatásaim közben közzétett – Y. Oki és munkatársai 1997-ben megjelent [64] dolgozatukban ismertetnek. A fotoakusztikus Raman detektálásban új elrendezés egyetlen, állandó hullámhosszú lézerforrást alkalmaz. A gerjesztő impulzus először – egy a detektálni kívánt gázzal megegyező gázzal feltöltött kamrában – indukált Raman szórás révén Stokes-i sugárzást kelt, mely a gerjesztő nyalábbal azonos tengely mentén terjed, majd az onnan kilépő két nyalábot egy fotoakusztikus kamrába fókuszálták. Méréseiknél másfél méter hosszú, hidrogén gázzal töltött Raman kamrát használtak. 104 mJ bemeneti energia mellett (Nd:YAG lézer frekvencia kétszeresített kimenet) 44 mJ volt az indukált Stokes-i sugárzás energiája, így a hidrogén kimutathatósági határára 3,4 ppm-et érték el.

Az egyetlen lézert használó elrendezés más – ipari, és környezetvédelmi szempontból fontos – Raman aktív robbanásveszélyes gáz (pl. H₂, CH₄) kimutatására is alkalmas. Gyakorlati használhatóságát azonban, a fenti formában, az összeállítás mérete igen erősen korlátozza. Különböző, a 2.2. fejezetben részletesen ismertetett megoldásokkal azonban lehetőség nyílik az elrendezés méretének csökkentése, továbbá alacsony energiájú, kompakt szilárdtest impulzuslázerek használatával (pl. „MiniLase II.” Elliot Scientific) gyakorlati szempontból is jelentős fotoakusztikus gáزدetektáló rendszer fejleszthető belőle.

Célul tűzöm ki tehát:

5. Metán fotoakusztikus Raman spektroszkópiával való kimutathatóságának kísérleti vizsgálatát.

2.3. Fotoakusztikus kamrák, és a vizsgálatok során használt eszközök bemutatása

A kamrák az alkalmazott lézerforrástól és a modulációs frekvenciától függően rezonánsan, illetve nem rezonánsan is működhetnek.

Impulzuslézerrel történő gerjesztés esetén aszerint beszélhetünk *rezonáns*, illetve *nem rezonáns* detektálásról, hogy a fotoakusztikus jel időbeli lefutásában az akusztikus jel lecsengésének a rezonancia frekvencián számított Fourier transzformáltja, avagy csak a jel első kitérése kerül rögzítésre. Mindkét módszer alkalmazása igen elterjedt [65], [66].

Folytonos lézer alkalmazása esetén, amennyiben a viszonylag kis térfogatú kamrán ($1 - 10 \text{ cm}^3$) áthaladó lézernyaláb intenzitásának modulációja kb. 100 Hz alatt van, *nem rezonáns* működtetésről beszélünk. A kamra tervezése kisebb elméleti felkészültséget igényel, mint rezonáns esetben; mindemellett érzékeny gázdetektálást tesz lehetővé.

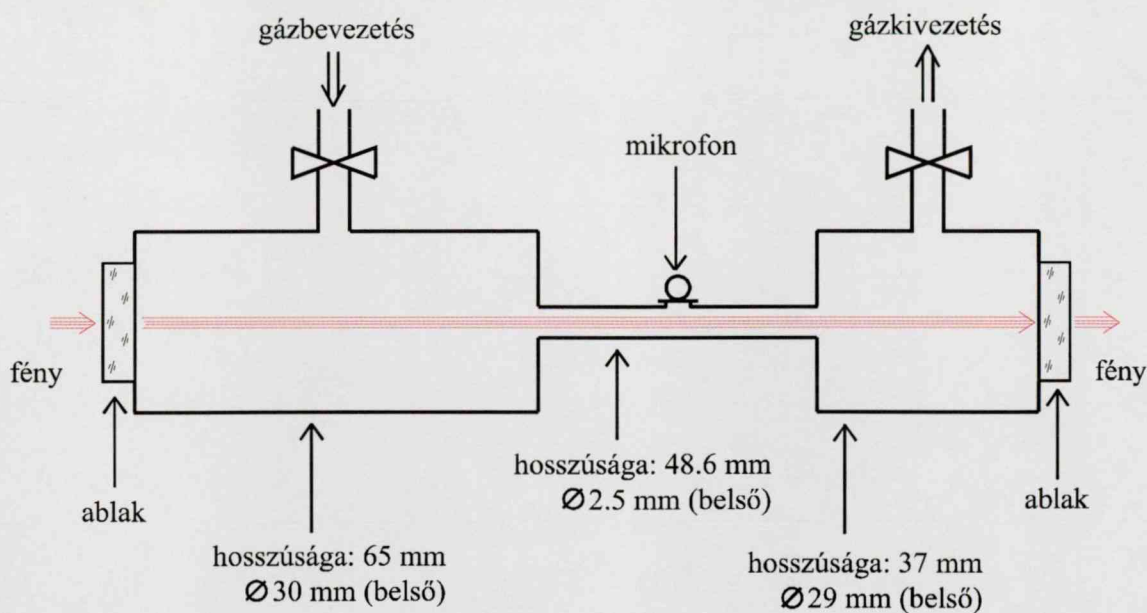
Abban az esetben, amikor a modulációs frekvencia a kamra valamely módusával egybeesik, a kamra *rezonánsan* működik. A rezonáns működtetésre készült kamrák térfogata általában nagyobb, mint nem rezonáns társaiké, akusztikus rezonanciájuk tipikusan kHz-es tartományba esik. A fentekből következik, hogy rezonáns működtetéskor a fotoakusztikus jel a kamrának a modulációs frekvenciához tartozó jóságának megfelelő mértékben akusztikusan erősödik, ami gázkimutatásban nagyobb érzékenységgént jelentkezik. Igényes tervezéssel és kivitelezéssel igen nagy, akár $Q=800$ jóságú akusztikus kamra is megvalósítható [67]. A fotoakusztikus jel időbeli változása információt tartalmaz a jelkeltés folyamatáról, így a fotoakusztikus spektroszkópia egy adott gáz/gázkeverék számos termodinamikai és kinetikai paraméterének meghatározására is alkalmas [68].

A fotoakusztikus jel keltésének 2.1. fejezetbeli tárgyalása során egyszerű, hengeres kamrát feltételezésével éltem. A valóságban megépített rezonáns kamrák ennél bonyolultabb elrendezésűek, a külső zaj és ablakokról származó jelek csökkentése érdekében akusztikus szűrőket is tartalmaznak. Ezen fotoakusztikus kamrák tervezése az akusztikus differenciálegyenletek és az akusztikus rendszerek elektromos hálózatokkal való analógiájának elvét alkalmazó modell [69] alapján történik. A fotoakusztikus mérések egyik meghatározó elemét jelenti az akusztikusan megtervezett és a kísérleti összeállításhoz illeszkedő nyitott, illetve zárt kamra.

Zárt kamrák

A zárt kamrák általában hengeres szimmetriával rendelkeznek, melyek végeit ablakok zárják le. A legtöbb fotoakusztikával foglalkozó kutatócsoport által használt kamrák gyakorlatilag mind egyediek, alkalmazkodva a speciális mérési követelményeknek. Már az egyszerű, például pyrex kereszt elemből épített kamra (térfogata 1 cm^3 !) [70] is jól használható fotoakusztikus mérésre. A nagy pontosságú mérési igények azonban igen különleges kamrák kifejlesztését is kívánhatják. Ilyen például a Bijnen és munkatársai által publikált fotoakusztikus kamra [71], amelyben az ablakjel csökkentésére változtatható térfogatú akusztikus szűrőket is alkalmaztak. A rezonáns módon működtetett lezárt kamrák esetében az egyik legjelentősebb zavaró effektus a kamra ablakán elnyelt fény keltette akusztikus háttérjel. A magas háttérjel elfedheti a hasznos akusztikus jelet, ezáltal csökkentve a rendszer érzékenységét.

Az alábbiakban bemutatom a 3.3.5. és a 3.3.6. fejezetekben tárgyalt kísérleteim során alkalmazott zárt fotoakusztikus kamrát, mely kiindulópontja volt egy olyan kamra kifejlesztésének, mely alkalmazható ipari környezetben működő gázérzékelő rendszerben is.

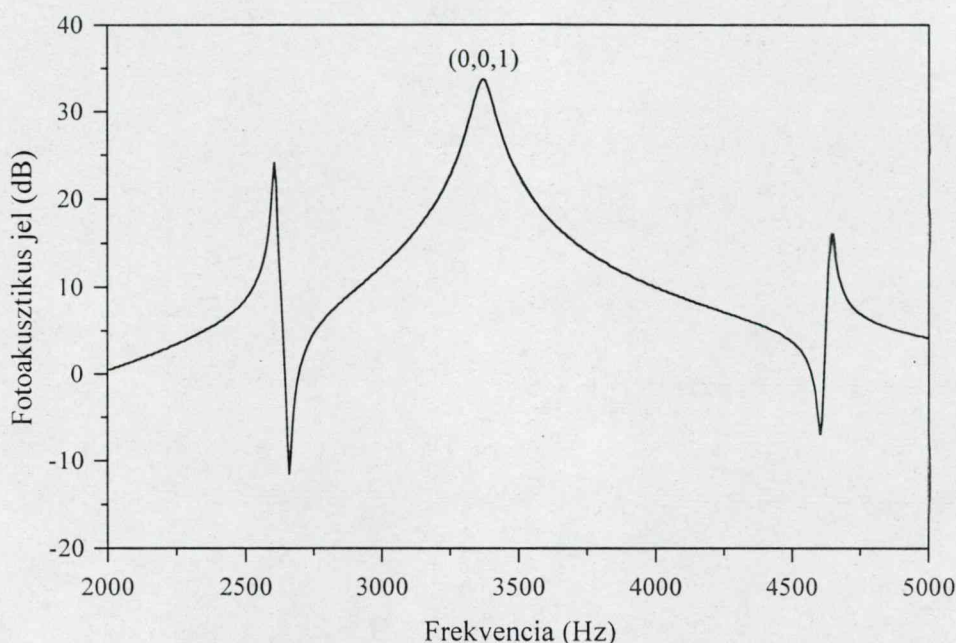


2.3.1 ábra.

Lineáris, orgonasíp típusú kamra vázlata.

A hosszanti (longitudinális) elrendezésű orgonasíp típusú kamra vázlata a 2.3.1. ábrán látható. A kamra ablakain elnyelt fénytől származó – fotoakusztikus jellel koherens – ablakjel csökkentésére a középső rezonátorhoz kétoldalt akusztikus szűrők illeszkednek. Az aszimmetrikus hosszúságú szűrők használatához egy egyszerű elgondolás vezetett: a

rezonátorcső falának közepén lévő mikrofonhoz a két ablaktól érkező fotoakusztikus jel ebben az esetben éppen ellenkező fázisban találkozik és így kioltják egymást. A szűrők térfogatainak aránya (1:2), a mikrofonnak a rezonátor szimmetria tengelyéhez viszonyított helyzete a „PA Designer” akusztikus kamratervező programmal [72] lett optimalizálva. A kamra modellezett módusspektrumát a 2.3.2 ábra mutatja, a görbe a mikrofon helyén (első longitudinális módus maximuma) észlelt fotoakusztikus jel Fourier spektrumát ábrázolja. Az ábrán jól látható, hogy a 3,3 kHz-es első longitudinális rezonanciafrekvenciához ~35 dB erősítés tartozik.



2.3.2 ábra.

Orgonasíp típusú kamra modellezett módusspektruma.

A kamra alumíniumból készült, hosszúsága ~150 mm, térfogata ~100 cm³. Akusztikus háttérzaja ~40 nV/√Hz, kamrakonstansának számított értéke ~4000 Pa/W/cm⁻¹ volt. Tipikus 10 mW fényteltjesítménnyel számolva, 300 nV/√Hz akusztikus zajszintet feltételezve (mért érték laboratóriumi körülmények között), és figyelembe véve a fotoakusztikus kamrában használt mikrofon érzékenységét (150 mV/Pa), a detektálási küszöb értékére $\alpha=5 \cdot 10^{-8}$ cm⁻¹ optikai abszorpciók együttható adódik.

A fotoakusztikus mérések a kamra első longitudinális akusztikus rezonanciafrekvenciáján (3.3 kHz) történtek, melyhez tartozó jósági tényező ~20. Kis jósági tényezője folytán akusztikus rezonanciafrekvenciája érzéketlen volt a kisebb hőmérsékletingadozásokkal szemben, elegendőnek bizonyult azt közvetlenül a mérések előtt ellenőrizni. Az aktuális

rezonancia-frekvencia értékének meghatározása a kamra rezonancia spektrumának felvételéből történt, melynek során a folytonos lézer modulációs frekvenciáját léptettem a fotoakusztikus jel mérésével párhuzamosan. E módszer igen időigényesnek bizonyult, továbbá kis koncentrációk esetén a mérendő gáz abszorpciójától származó fotoakusztikus jel a háttérjel szintjére esik le, így pontatlanná válik. A megoldást a következő fejezetben (3.2.1.) ismertetésre kerülő módszer jelentette.

Alacsony gázkoncentrációk mérésénél a kamra falán történő adszorpció/desorpció folyamatok kihatással vannak a mérés pontosságára⁸, melyek a kamra mérógázra való kalibrációját nagymértékben befolyásolhatják.

Nagy teljesítményű, impulzus lézereket használó összeállításoknál akusztikus szűrők alkalmazása a külső zaj elnyomására már nem bizonyul eléggé hatékonynak, más megoldások keresése válik szükségessé. Ilyen megoldást jelenthet például két akusztikus rezonátor különbségi jelének használata.

Célul tűzöm ki:

6. Differenciális elrendezésű fotoakusztikus kamra kísérleti vizsgálatát. Elosztott visszacsatolású lézerdióda alkalmazását ammónia kimutatására differenciális elrendezésű kamra használatával.

Nyitott kamrák

Nyitott kamrák esetén a fényáteresztő ablakokat a rezonátorhoz illesztett akusztikus szűrők helyettesítik. Nem tartalmaznak ablakokat, így a zárt kamránál (különösen impulzuslézer gerjesztésnél) fellépő ablakjel nem zavarja a mérés pontosságát. További előnye, hogy lézerezonátoron belüli alkalmazásoknál nem jelentkeznek a rezonátor jóságát csökkentő reflexiók, etalon effektusok. Nyitott kamrák kifejlesztését környezetvédelmi, mezőgazdasági célú alkalmazások keresése is szükségessé tette [73], [74].

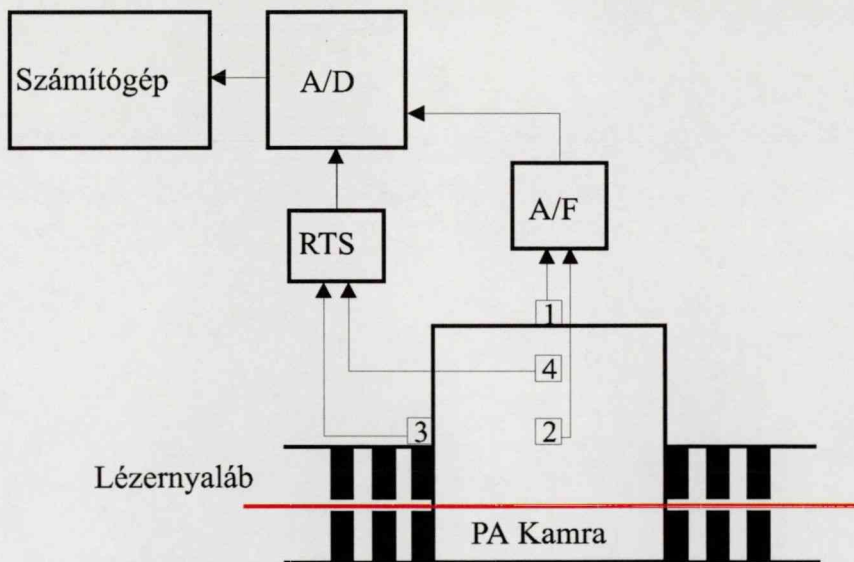
A rezonáns fotoakusztikus kamrák frekvenciája tipikusan néhány kHz, ahol az akusztikus zaj (jellemzően $\sim 1/\text{frekvencia}$) hatása már kevésbé jelentős, azonban még egyszerű elektronikai eszközökkel (fázisérzékeny erősítő, analóg-digitális átalakító) megfelelően felbontható. A lézerfény terjedése mentén a nyitott kamrába jutó külső akusztikus zaj

⁸ E folyamatok a gáz minőségétől függenek. Különböző anyagi minőségű felületek ammóniára vonatkozó adszorpcióját Jes Henningsen részletesen vizsgálta [70] dolgozatában.

csökkentésére egy megoldás a megfelelően méretezett akusztikus szűrőkombinációk használata [69], [75].

Miklós András és Lőrincz András mind elméleti, mind kísérleti úton megvizsgálták a rezonátor két végéhez csatlakoztatott egytagú akusztikus szűrő külső zajokkal szembeni elnyomását [74]. A szűrők egyszerű, a rezonátorral megegyező $\lambda/4$ hosszúságú csövek voltak. A közel $Q \approx 400$ -as jóságú kamra első azimutális frekvenciáján (2 kHz) a szűrők 55 dB-lel csökkentették a kamra belsejében a külső akusztikus zajt.

A 3.3.1. fejezetben ismertetésre kerülő fotoakusztikus rendszerben alkalmazott kamra egy 5-5 tagú akusztikus szűrőkombinációt tartalmaz a kamra második azimutális rezonancia frekvenciáján jelentkező külső zaj elnyomására. Az egyes $\lambda/4$, $\lambda/2$ hosszúságú tagok felváltva követték egymást, átmérőjükben illeszkedve az akusztikus rezonátor méreteihez. A rezonátor, a szűrők, és ezek egymáshoz való akusztikus illeszkedése egy 3 dimenziós kamratervező modell segítségével lett optimalizálva [72], illetőleg annak eredményei alapján megépítve.

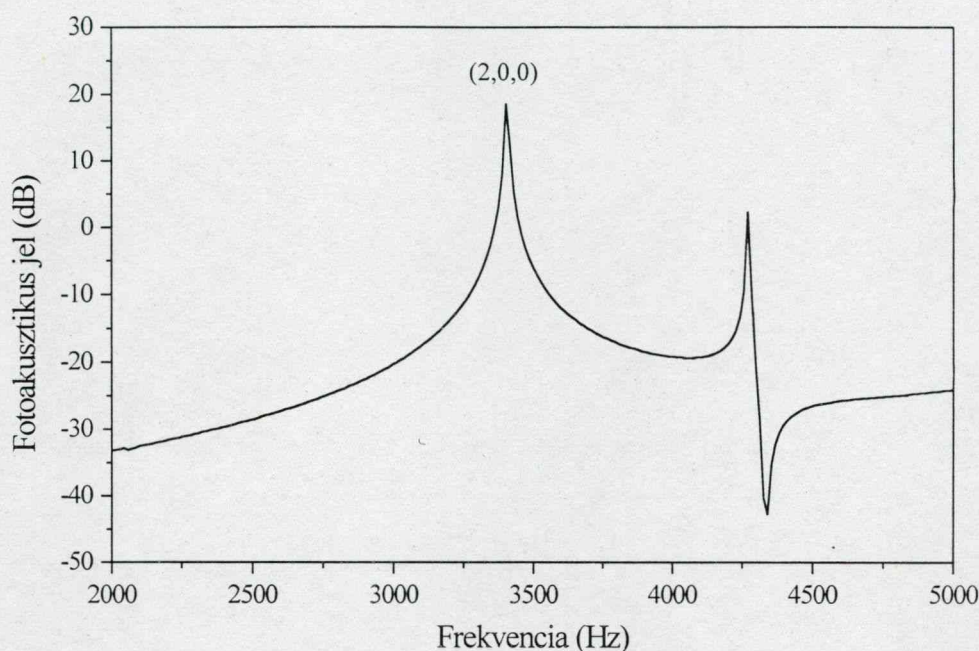


2.3.3 ábra.

Nyitott fotoakusztikus kamra és rezonanciakövető rendszerének vázlata.

A lézernyaláb a rezonátor második azimutális módusának maximumhelyén halad át, hatásosan gerjesztve azt (2.3.3 ábra). A fotoakusztikus jelek mérésére az 1-es és a 2-es jelű mikrofon szolgál. A mikrofonok egymással 90 fokot bezárva helyezkednek el a kamra falán, a második azimutális módus maximum, illetve csomó vonalában. Ebben a geometriai helyzetben a második azimutális módus maximuma az egyik (1) az ellentétes fázisú maximuma pedig a másik (2) mikrofon helyére esik.

A mikrofonok speciális elhelyezése révén a két mikrofon jelének különbsége – a második azimutális módus frekvenciáján, kétszeres jel nagyság mellett – kiszűri a koherensen, mindkét mikrofon helyénél azonos fázisban jelentkező akusztikus zajt. A kamra ezen második azimutális módusának frekvenciáján (~ 3.4 kHz, 2.3.4. ábra) jelentkező fotoakusztikus jel kerül tovább erősítésre, kiértékelésre. A módushoz tartozó jósági tényező ~ 160 , mely nem számít ugyan kimagasló értéknek, azonban a legtöbb tervezett méréshez elegendő.



2.3.4 ábra.

Nyitott fotoakusztikus kamra 3 dimenziós PA Designer kamra tervező programmal modellezett módus spektruma. A modell 10 mW lézerteljesítmény, $2 \cdot 10^{-5}$ abszorpciójú gáz esetén számolta a fotoakusztikus jel Fourier spektrumát.

A fotoakusztikus kamra alumíniumból, akusztikus rezonátorának belső héja rozsdamentes acélból készült. A mérendő gáz kamrába való bevezetése e héjon fűrt nagy számú lyukon keresztül történt, csökkentve ezáltal a gáz áramlási sebességéből fakadó zajt.

Rezonanciakövető rendszer

Rezonáns működtetésű, nagy jóságú ($Q > 100$) kamrákkal végzett méréseknél a mérés érzékenységét jelentősen befolyásolhatja a kamrában lévő gáz hőmérsékletének és összetételének megváltozásából fakadó rezonanciafrekvencia-eltolódás. A kamra adott rezonancia frekvenciájához rögzített szinkronizált mintavételezés esetén (lásd 3.2.2. fejezet) ez bizonytalan eltolódás a fotoakusztikus jel mérésének pontatlanságához vezet, és a gáz

koncentrációjának meghatározásában növeli annak szórását. A jelvesztesség kiküszöböléséhez tehát szükséges a kamra mérésre használt rezonanciafrekvenciájának aktuális értéke.

Angeli György és munkatársai 1992-ben egy elektromos rezonancia-követő rendszert mutattak be, mely a kamra aktuális rezonancia frekvenciáját folyamatosan képes figyelni [76]. A rezonancia-követő elve abból a tényből indult ki, hogy a kamra különböző módusaihoz tartozó rezonanciafrekvenciák aránya független a gáz aktuális állapotához tartozó hangsebességtől (így a hőmérsékletétől és összetételétől). A módszer vizsgálatára egy többfokozatú akusztikus szűrővel ellátott nyitott kamra esetén került sor, melynek első azimutális rezonanciafrekvenciáját gerjesztette a chopperrel szaggatott folytonos CO₂ lézer nyalábja. A kamra tartalmazott egy akusztikus jelforrást (hangszórót) és egy mikrofont a kamra első radiális módusának megfelelő részén elhelyezve. Egy külön elektronikai egység ezen hangszóró-mikrofon pár jeléből határozta meg a kamrában levő gáz pillanatnyi állapotára vonatkozó hangsebességet, továbbá referencia jelet szolgáltatott a folytonos lézer intenzitásának modulációjához.

A vizsgálataim során alkalmazott kamra rezonanciakövető rendszere az előző bekezdésben ismertetett rendszer továbbfejlesztett változata, mely Miklós András tervei alapján készült. A mikrofon-hangszóró párt egy elektronikai egység vezérli (RTS), melynek szerepe az aktuális mintavételi frekvenciájú órajele előállítása a jelfeldolgozó rendszer számára (fázisérzékeny detektor, AD kártya).

A rezonanciakövető rendszer a 2.3.3. ábrán látható módon kapcsolódott a fentebb ismertetett nyitott fotoakusztikus kamrához. A 3-as jelű kis hangszóró – ugyanazon, fentebb leírt mikrofon hangszóróként üzemeltetve – és a 4-es jelű mikrofon a rezonátor második radiális módusának maximum helyein lett elhelyezve. Mivel az akusztikus rezonanciamódusok frekvenciáinak aránya független a rezonátorban keletkező hang sebességétől, a második radiális módus rezonancia frekvenciájának (~ 7,8 kHz) meghatározásából – a rezonancia frekvenciák arányának ismeretében – a második azimutális rezonanciafrekvencia egyszerűen, aránypárral számítható. A hangszóró-mikrofon párt vezérlő, rezonancia frekvenciát mérő és abból az aktuális rezonancia frekvenciának megfelelő mintavételi órajelet előállító elektronikai eszközt Gáspár Imre (VIDEOVOX Szinkron Stúdió) tervezte és építette meg (PAR-1).

A folytonos lézerforrások és az impulzuslézerek keltette fotoakusztikus jeleket összehasonlítva, megállapítható, hogy az impulzuslézerek esetében a kamrában jelentkező teljesítménysűrűség igen jelentős értéket vehet fel. Ha a rezonanciakövető rendszerrel ellátott

nyitott fotoakusztikus kamra impulzuslézerrel való gerjesztését tesztelnénk, a rendszer szélesebb körű alkalmazhatóságáról szerezhetnénk információt. Mivel erre vonatkozó vizsgálat még nem történt, ezért célul tűzöm ki:

7. Rezonanciafrekvencia követő rendszerrel ellátott nyitott fotoakusztikus kamra vizsgálatát impulzuslézerrel való gerjesztés esetén. További célom gyakorlati alkalmazhatóság szempontjából értékelni a nyitott kamra használatát fotoakusztikus gázérzékelőkben.

Mikrofon

A fotoakusztikus kamrák tervezésének egyik kulcsfontosságú elemét a mikrofon megválasztása jelenti. A kamra fotoakusztikus mérésre kiválasztott rezonancia frekvenciájától lényegesen eltérő intenzív állandó, illetve tranziens külső zajok – az előerősítő túlvezérlésén keresztül – a mérendő jel torzításához vezethetnek. A megoldást egy olyan mikrofon alkalmazása jelentheti, melynek átviteli frekvenciatartománya tartalmazza a kamra rezonancia frekvenciáját és az ettől való hőmérséklet-, illetve gázkoncentráció-változásból adódó frekvencia eltolódást. További lényeges szempontot jelent a mikrofon érzékenysége, fizikai mérete és beszerzési költsége. Az általam alkalmazott fotoakusztikus kamrák Knowles EA 3029 mikrofonja kielégítette a támasztott igényeket. Frekvencia tartománya a 2,5 kHz-4,5 kHz-es tartományra korlátozódott. Érzékenysége 150mV/Pa, ami igen jelentős érték, tekintve, hogy a mikrofon egy – általában nagyothalló készülékekben használatos – rendkívül olcsó típus.

Elektronikus erősítő

A mikrofonok jelének az AD átalakító, illetve a fázisérzékeny detektor bemeneti feszültségtartományára való erősítésére egy PA-LAB-2 (Gáspár Systems) alacsony zajú, két csatornás, 50-40000 között változtatható erősítésű előerősítőt alkalmaztam.

2.4. Gyakorlati alkalmazás céljára kifejlesztett fotoakusztikus gázdetektorok

Gázok kis koncentrációban való kimutatása elsősorban korszerű ipari technológiákban nyer egyre nagyobb jelentőséget. Az egyszerű elven működő, nagy pontosságú és szelektív gázdetektálási technikák – közöttük a fotoakusztika – kitüntetett szerepet kapnak az alkalmazások szempontjából. A gázdetektálási technikák fejlődéséhez hozzájárulnak az egyre szélesebb körben alkalmazott félvezető lézerek és a közép infravörös működési tartományt optikai parametrikus oszcillátorral [77] és különbségi frekvenciakeltéssel [78], [79] megcélzó lézerelrendezések.

Talán legáltalánosabban ismertté vált fotoakusztikus elven működő gázdetektorok a Brüel & Kjaer cég által kifejlesztett és forgalmazott környezetvédelmi célra is telepíthető fotoakusztikus gázérzékelők⁹. A számos, különböző célra fejlesztett detektor működési elve azonos: egy szélessávú fekete test sugárzó fényéből keskeny sávú szűrőkkel vágják ki a mérni kívánt gáz abszorpciós vonalának megfelelő hullámhossztartományt. A szűrt fényt egy fényszaggatóval megszaggatják, majd egy optikai elrendezéssel a belül reflektáló réteggel ellátott fotoakusztikus kamrába képezik le. A kamra egy kis térfogatú, nem rezonáns üreg, két mikrofonnal ellátva. A rendszer vezérlését és a mérési adatok kiértékelését felhasználóbarát környezetben, egyetlen beállító és kijelző műszerrel oldották meg. A műszer érzékenysége gáztól függően tipikusan 0,1 ppm és 10 ppm közé esik. Ezen fotoakusztikus gázérzékelők gyenge pontját a bizonytalan szelektivitásuk jelenti, ugyanis az egyes gázkomponensekre specifikus, optikai sávszűrők tartományában zavaró jelként megjelenhetnek más gázok abszorpciós vonalai, ezáltal bizonytalanná téve a mért gázkoncentráció hitelességét.

Városi és ipari levegőszennyeződések vizsgálatára készítette Markus Sigrist és csoportja mobil fotoakusztikus detektorát [80]. A több mint 13 különböző levegőszennyező érzékeny kimutatására alkalmas rendszert egy légkondicionált pótkocsiban helyezték el. Az érzékelő rendszer egy hangolható, folytonos CO₂ lézert használ gerjesztő fényforrásként, mely nyalábját egy chopper szaggatja meg az akusztikus kamra első radiális módusának megfelelő frekvenciáján (2650 Hz). Egy spektrum analízátor is helyet kapott az elrendezésben a lézer

⁹ A legutóbbi időben a Brüel & Kjaer céghez tartozó INNOVA forgalmazza. Fourier transzformációs spektrométert fényforrásként használó fotoakusztikus gázdetektoral is megjelent a kereskedelemben.

aktuális hullámhosszának ellenőrzésére. Turbomolekuláris szivattyúval lehet a kamrában és a gázkezelő rendszerben 10^{-8} bar nyomású vákuumot elérni, a rendszer tisztítása céljából. 18 különböző nagy tisztaságú szénhidrogén, továbbá vízgőz és CO_2 spektrumát rögzítették későbbi mérésekhez referenciaként. A fotoakusztikus mérőrendszerrel kimutatható legkisebb abszorpciós koefficiens $1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ - $3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$. A mérőrendszert a '80-as évek közepe óta alkalmazzák széles körben.

Az első gyakorlati alkalmazás céljára készült lézerdiodán alapuló fotoakusztikus detektorról szóló tudományos közlemény 1995-ben jelent meg. A fotoakusztikus korom érzékelő berendezést R. Niessner csoportjába tartozó A. Petzold alkotta meg [33]. A berendezés alapjául egy igen nagy, 400 mW teljesítményű 802 nm hullámhosszon működő lézerdioda szolgált. Mivel a korom széles, homogén elnyelési tartománnyal rendelkezik, hullámhosszhangolásra – a lézerdioda hőmérsékletének nagy pontosságú szabályozására – nem volt szükség.

A kamrán és a fáziskorrekciónak alkalmazott $\lambda/4$ lemezen áthaladó lézernyaláb egy tükörről önmagába verődött vissza. Az így létrehozott kétszeres fényút révén a fotoakusztikus kamrában a fénytelsítmény meghaladta az 500 mW-ot. A fotoakusztikus detektor a 2.3. fejezetben ismertetett hengeres kamra volt, melyet az áthaladó lézernyaláb az azimutális módusok maximumán keresztül gerjesztett. A két mikrofon az első azimutális két ellentétes fázisú maximumán helyezkedett el. Ez a geometria alkalmas volt az első/második azimutális frekvenciáján keltett fotoakusztikus jel és akusztikus háttér vizsgálatára külön-külön, és egymásból kivonva.

A különböző detektálási módok közül a különbségi jel képzése az első azimutális frekvencia és a második azimutális frekvencia esetén azonos érzékenységre vezetett ($8,9 \pm 0,2 \text{ mV}/(\text{mg}/\text{m}^3)$), míg az akusztikus zajra való érzékenység közel harmad részére ($16 \pm 4 \text{ mV}$) csökkent. Ez utóbbi csökkenés arra utal, hogy a kamrában érzékelhető akusztikus háttérzaj jelentős részben longitudinális és radiális komponensekkel rendelkezik, amelyre a különbségi jelet alkalmazó elrendezés érzéketlen. Az elemi szénrészecskék kimutathatósági határa $1,5 \text{ mg}/\text{m}^3$ lett, háromszoros jel/zaj arány mellett.

A dolgozat alapját adó munka legfőbb értéke az első diódalézeren alapuló, ipari gyakorlatban is alkalmazható fotoakusztikus gáزدetektor megalkotása. Az összeépítés és fejlesztés során hangsúlyt fektettek arra, hogy a mérőrendszer elférjen egy szabványos, 19"-os szélességű fémdobozban, továbbá kezelése felhasználó közeli legyen.

A fenti példák alapján általánosan is kimondhatjuk, hogy gyakorlati alkalmazhatóság szempontjából egy fotoakusztikus elven alapuló, gázkimutatásra szolgáló mérőrendszer kifejlesztésénél elsősorban a megcélzott alkalmazás elvárásait kell figyelembe venni, melyek többek között az alábbiak:

- az alkalmazásnak megfelelő gázkimutatási érzékenység,
- a választott gázkomponens szelektív, más gázok zavaró hatásaitól mentes kimutathatósága,
- külső akusztikus zajokra való érzéketlenség,
- koncentráció mérés lehetősége több gázkomponensre is,
- elfogadható méret, egyszerű telepíthetőség, mobilizálhatóság
- megfelelő automatizáltság és könnyű kezelhetőség.

Célul tűzöm ki tehát:

8. Az általam tanulmányozott fotoakusztikus gázkimutatásra szolgáló rendszerek vizsgálatát gyakorlati alkalmazás céljára való továbbfejleszthetőség szempontjából is. Célul tűzöm ki továbbá, egy ipari, környezetvédelmi célra is alkalmazható, fotoakusztikus elven alapuló gázdetektor rendszer kifejlesztését.

3. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

Az alábbi fejezetekben ismertetésre kerülő új eredményeimhez számos kísérleti összeállítást használtam. A különböző, fotoakusztikus gázkimutatásra szolgáló rendszereket az alábbi 3.1. táblázatban foglaltam össze.

Fotoakusztikus kamra	Fényforrás	Alkalmazás
Nyitott kamra, rezonancia követő	Impulzus CO ₂ lézer	Etilén detektálás (3.3.1)
Nyitott kamra, rezonancia-követő	Littrow típusú külsőrezonátoros dióda lézer	Vízgőzdetektálás, rezonátoron belül (3.3.4)
Differenciális zárt kamra (3.2.1)	Raman lézer (3.1.1)	Metán detektálás (3.3.2)
Zárt kamra	DFB lézer	Metán detektálás (3.3.3)
Differenciális zárt kamra (3.2.1)	DFB lézer	Ammónia detektálás (3.3.3)
Zárt kamra	Littman külsőrezonátoros dióda lézer I. (3.1.2)	Lézerrendszer tesztelése, Vízgőz spektrumának mérés (3.3.5)
Zárt kamra	Littman külsőrezonátoros dióda lézer II. (3.1.2)	Vízgőz nagy érzékenységű mérésére ipari környezetben is alkalmazható rendszer fejlesztése (3.3.6)

3.1. táblázat

Az új tudományos eredményeim alapjául szolgáló különböző, fotoakusztikus gázkimutatásra alkalmazott kísérleti összeállításaim összefoglaló táblázata.

A táblázat kiemelt cellái a saját fejlesztésű elemeket, illetve a különböző összeállításokkal elért új eredményeket tartalmazzák, zárójelben a dolgozat megfelelő fejezetszámával.

3.1. Lézerrendszerek fejlesztése fotoakusztikus gázdetektálás céljára

3.1.1. Indukált Raman szóráson alapuló lézerrendszer fejlesztése

Célkitűzéseim megfogalmazásakor rámutattam arra, hogy a fotoakusztikus gázérzékelő rendszer alkalmazhatóságának kulcsfontosságú részét jelenti a megfelelő fényforrás kiválasztása. Az indukált Raman szórás irodalmi áttekintéséből (lásd 2.2. fejezet) kitűnt, hogy viszonylag nagy differenciális Raman hatáskeresztmetszettel rendelkező gázok kis koncentrációkban is kimutathatók egyetlen lézerforrást alkalmazó fotoakusztikus Raman spektroszkópiával. A metán differenciális Raman hatáskeresztmetszete igen jelentős ($d\sigma/d\Omega = 2,7 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^2/\text{Sr}$ [81]) a frekvencia kétszerezett Nd:YAG lézer hullámhosszán, így választásával a kimutathatósági határ és a módszer gyakorlati alkalmazhatósága jól tanulmányozható.

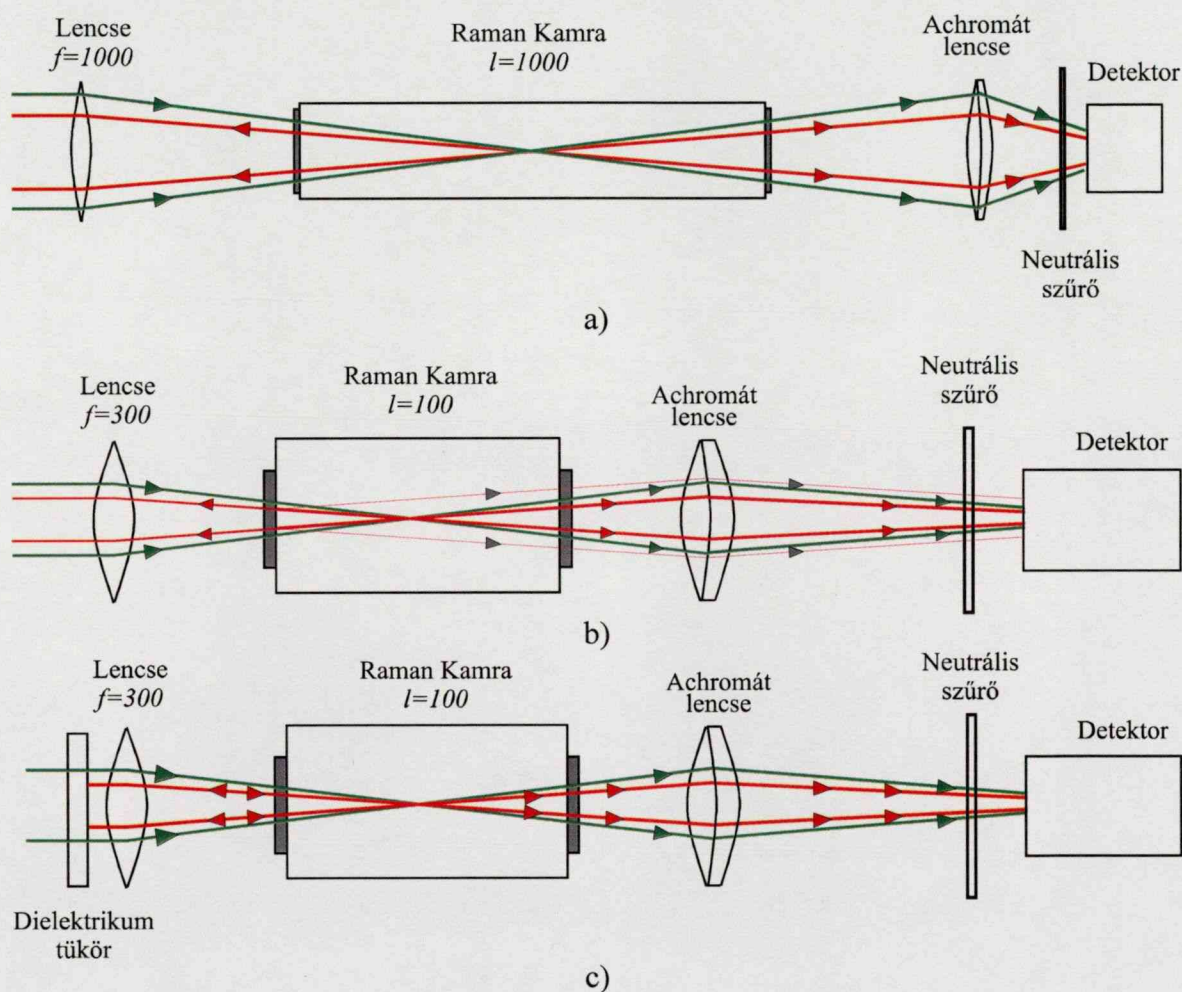
A gerjesztő lézer (Quanta Ray, Nd:YAG, frekvencia kétszerezett kimenet) 532 nm-es hullámhosszánál a metán első Stokes-i átmenetéhez (ν_1) 2917 cm^{-1} -el kisebb hullámszám, azaz 630 nm-es sugárzás tartozik. Mindkét hullámhossznál elhanyagolható a nyalábok intenzitását csökkentő atmoszférikus abszorbensek hatása. Gyakorlati alkalmazások céljára a Raman gerjesztésre általánosan használt kamrák méretüknél fogva (hosszuk tipikusan 0,5 - 1,0 m közé esik) nem előnyösek, így rövidebb ($< \sim 20 \text{ cm}$) Raman kamra alkalmazását tűztem ki célul.

A módszer gyakorlati alkalmazhatóságából fakadó követelmény kettős volt: egyrészt a Raman kamra rövidebb hosszából következő kis konverziós hatásfok megnövelése, illetve a későbbi fejlesztésnél szóba jöhető gerjesztő lézerek alacsony energiája (20 - 30 mJ) miatt várható további hatásfokcsökkenés kompenzálása.

A fotoakusztikus spektroszkópia alkalmazhatóságára vonatkozó kísérleteimet három, egymásra épülő fázisban végeztem [82]:

1. A fotoakusztikus jel kimutathatóságának vizsgálatához egy általánosan használt 1 m hosszúságú (továbbiakban hosszú) Raman kamrás összeállítást terveztem és építettem meg elméleti számítás alapján. A hosszú kamra alkalmazását az ebbe szükségessé, hogy a kísérletek kezdetéig egyetlen lézerforrást alkalmazó fotoakusztikus Raman spektroszkópiáról szóló tudományos közlemény nem jelent meg.

2. A Raman kamra hatásos hosszának csökkentésével a módszer gyakorlati alkalmazhatóságának irányába tettem a következő lépést. A kamra rövidítéséből fakadó konverziós veszteség kompenzálására, továbbá a stimulált emisszió energiaküszöbének csökkentésére a visszaszórt Stokes-i sugárzásnak a kamra belépő ablakáról reflektált részét alkalmaztam.
3. További konverziós hatásfok növelés érhető el egy alkalmasan megválasztott dielektrikum tükör¹⁰ segítségével, mellyel megvalósítható a visszaszórt nyaláb gerjesztő nyalábra történő közel maximális visszacsatolása.



3.1.1 ábra.

A méréseknél alkalmazott különböző elrendezések. a) hosszú Raman kamrás, b) rövid Raman kamra belépő ablakról visszacsatolt erősítéssel, c) rövid Raman kamra dielektrikus tükörről visszacsatolt erősítéssel.

¹⁰ ~ 540 nm felett kis transzmisszióval rendelkező, aluláteresztő dielektrikum tükör.

Hosszú Raman kamra

Az egyetlen lézerrel történő Stokes-i sugárzás konverziós hatásfokának vizsgálatához a 3.1.1. a) ábrán látható elrendezést alkalmaztam. A konverziós hatásfok várható nagyságának becslését az 1.1 fejezetben ismertetett összefüggések alapján végeztem [49].

A metán nyomása a kamrában – gyakorlati okok miatt – maximum 16 bar-on volt tartva, ebből a gázmolekulák sűrűsége közvetlenül számítható (ΔN). A gáz nyomása kihat a Raman átmenet vonalkiszélesedésére, melynek számítására első közelítésként a

$$\Delta\nu_R = 0,32 + 0,012 \cdot p \text{ [cm}^{-1}] \quad (23)$$

spontán átmenetre vonatkozó összefüggést alkalmaztam [51]. A fenti maximális nyomástól származó vonalkiszélesedés értékére így $\Delta\nu_R = 0,512 \text{ cm}^{-1}$ (15,4 GHz) adódott. Az erősítés azonban stimulált Raman effektus esetén igen jelentőse válik, melynek következménye a vonalkiszélesedés csökkenése [83]

$$\Delta\nu_{SR} = \Delta\nu_R \left[\frac{\ln 2}{G_{SR} - \ln 2} \right]^{1/2} \quad (24).$$

A kumulatív erősítési tényező (G_{SR}) becslésére a stimulált Raman effektus küszöbéhez tartozó (~ 30) érték használható. A formula így a $\Delta\nu_{SR} \approx 0,15 \cdot \Delta\nu_R$ kifejezéssel közelíthető. A Raman átmenet vonalkiszélesedése mindezeket figyelembe véve $0,077 \text{ cm}^{-1}$ (2,3 GHz).

A fenti adatokat behelyettesítve az erősítési tényező 2.2 fejezet (22) kifejezésébe, g értékére $3,3 \cdot 10^{-12} \text{ m/W}$ adódik.

A gerjesztésre használt lézerimpulzus maximális energiája 25 mJ-ra volt korlátozva (a fentebb ismertetett okból kifolyólag) impulzushossza 7 ns volt. A rozsdamentes acélból készült kamra hossza az irodalomban általánosan használt 1 m volt (l).

A nyaláb b konfokális paraméterének számításához [84]

$$b = 2 z_R = \frac{2 (z - z_0)}{\sqrt{w(z)^2 - w_0^2}} \quad (25)$$

szükséges továbbá a lencsét követően konvergáló nyaláb egy ismert pozíciójában (z) a nyaláb ($w(z)$) és ($w_0(z)$) nyalábnyak félátmérőjének mérése. E két adatot a [85] dolgozatban leírt

ismertetett késpenge módszer alapján határoztam meg. A Rayleigh paraméter ismerete alkalmas adott továbbá a nyaláb jóságának meghatározására is:

$$M^2 = \frac{\pi W_0^2}{z_R}, \quad (26)$$

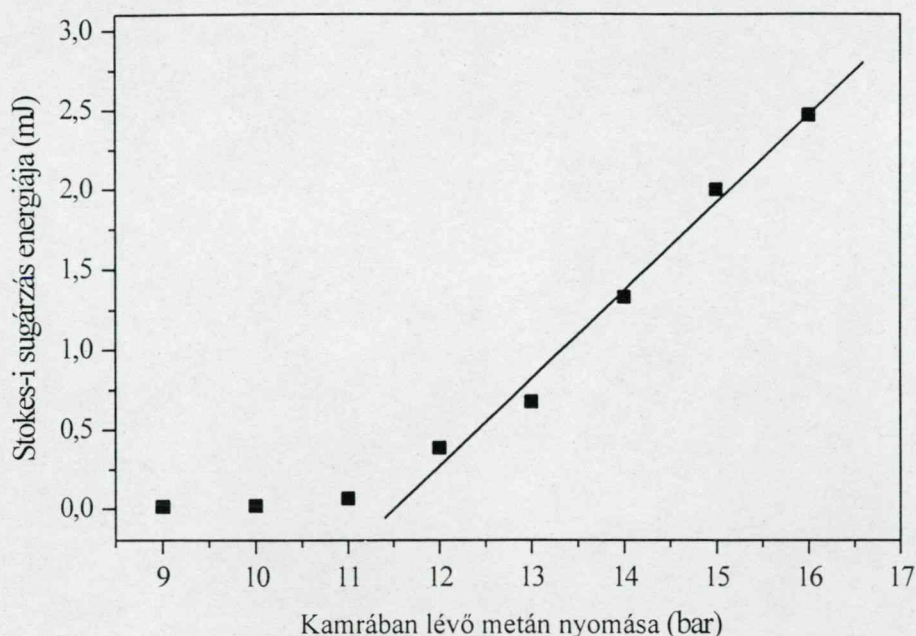
melyre 2,9 érték adódott. A 3-hoz közeli M^2 érték és a nyalábfolt kép alapján a nyaláb módusszerkezete valószínűsíthetően TEM_{10} [84]. Megjegyzésként: ez messze áll az ideális Gauss nyaláb 1,0 értékétől. A diffrakció korlátozott nyalábtól ($M^2=1$) való eltérésnek igen jelentős következményei vannak: magasabb energia szükséges az indukált Raman effektus küszöbének eléréséhez, továbbá a nyalábnyak a Gauss nyalábénál M -szer nagyobb. Míg az előbbi negatív következményként értékelhető, addig az utóbbi egyértelműen elősegíti a kísérlet sikerességét. A nagyobb nyalábnyakhoz ugyanis kisebb energiasűrűség tartozik, így nagyobb impulzusenergiát lehet alkalmazni a metán molekula bontásának veszélye nélkül.

A fenti adatokat behelyettesítve a kumulatív erősítési tényező (21) kifejezésébe, G értékére 37 adódik. A Raman kamrán kilépő Stokes-i sugárzás energiájának nagysága a (20) összefüggésből számolható, melynél egy fotont (energiája $E_s(0)$) feltételez kiindulási állapotként.

A foton energiájának és G értékének behelyettesítése után a Stokes-i sugárzás energiájára ~ 5 mJ adódik. Ez az érték és a pumpáló nyaláb fenti energiája, a korábbi irodalmi munkák alapján [86], már megfelelő a fotoakusztikus Raman jel keltéséhez.

A kísérleti összeállításban az indukált Raman gerjesztéshez szükséges pumpáló nyalábot egy Quanta Ray Nd:YAG lézer szolgáltatja, 10 Hz ismétlési frekvenciával. A közel 500 mJ energiájú nyalábot reflexiók és transzmissziók optikai szűrők csökkentették le a kívánt 20-25 mJ-ra.

A Raman erősítő kamra ablakain történő nem kívánt reflexiók elkerülése, valamint az ablakok roncsolási küszöbének megemlése végett a gerjesztő nyaláb hullámhosszára antireflexiós réteggel bevont kvarc ablakokat alkalmaztam. A rozsdamentes acélból készült kamra beállításánál külön gondot fordítottam arra, hogy a maradék reflexió folytán visszaszórt hátsó Raman nyaláb ne haladjon keresztül a fókuszponton, így elkerülendő a nem tisztán egy fotonból kiinduló erősítést.



3.1.2 ábra.

A Stokes-i sugárzás energiájának függése a hosszú Raman kamrában lévő tiszta metán nyomásától, a lézer állandó energiája esetén.

A Stokes-i sugárzás gáz nyomásától való függése a 3.1.2. ábrán látható. Az ábrán jól megfigyelhető az indukált emisszió küszöbértékének megjelenése ~11 atm metánnomásnál. A küszöbérték felett a Stokes-i sugárzás energiája lineárisan ($R^{11}=0,98$) növekszik a nyomással¹². Az erre a szakaszra illesztett egyenes meredekségének értéke 0,55 mJ / bar, az energia tengellyel való metszéspontja –6,33 mJ-nál van.

A 16 atm nyomásnak megfelelő Stokes-i energiára, a fenti számítással elfogadható egyezésben, ~2,5 mJ-t értem el.

A kísérleti eredmények alapján megalapozottá vált egy rövidebb, gyakorlati alkalmazásokba is beépíthető Raman kamrát tartalmazó kísérleti összeállítás megépítése.

¹¹ Az illesztéshez tartozó korrelációs együttható.

¹² A (20) egyenletre visszatekintve, a közegből kilépő Stokes-i energia G kis értéke esetén G -vel és így a (22) kifejezésben szereplő ΔN molekulaszámmal, vagyis a gáz nyomásával lineárisan nő.

Rövid Raman kamra, ablakról visszacsatolt Stokes-i sugárzással erősített gerjesztés

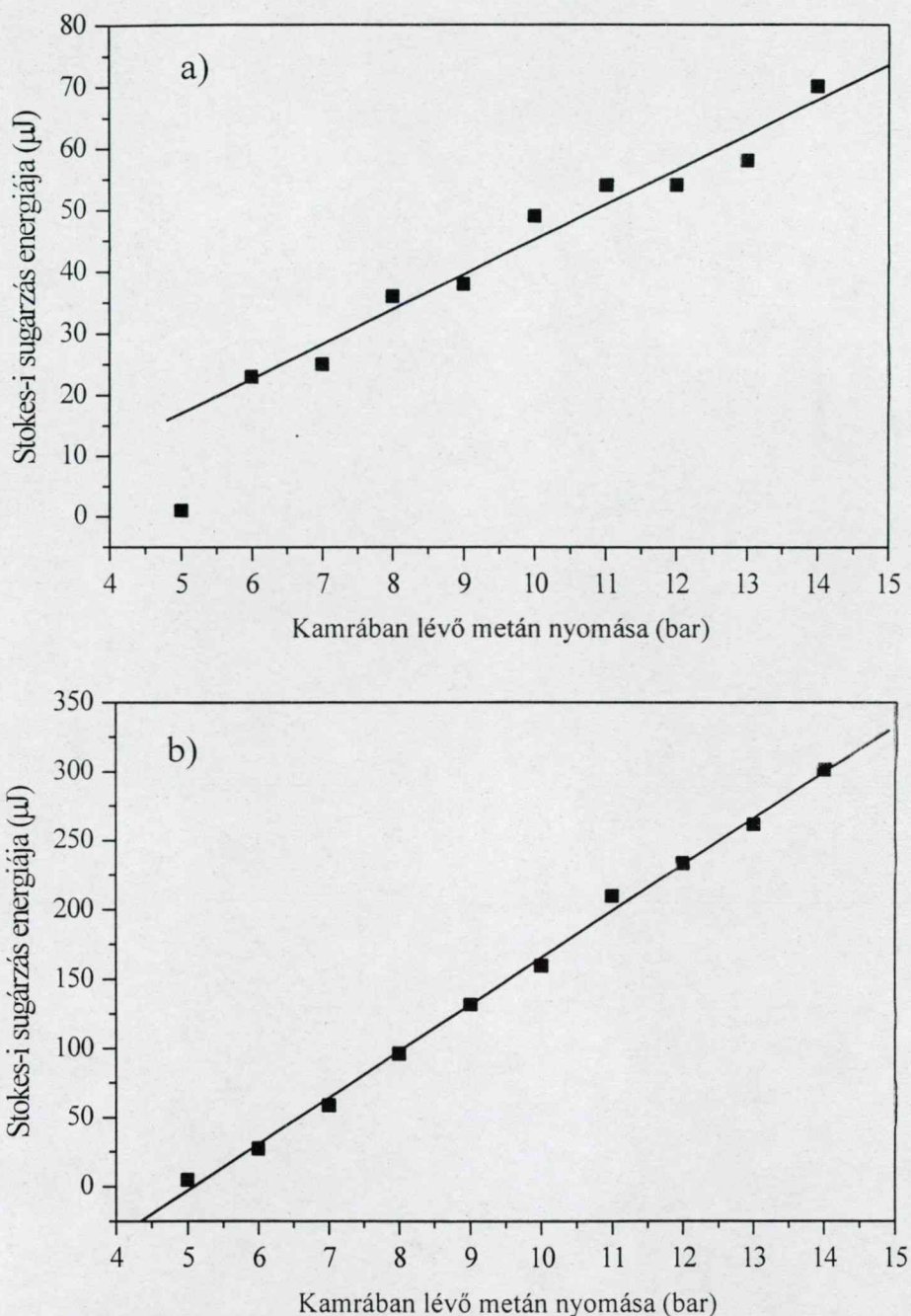
A fentebb ismertetett elrendezés továbbfejlesztett változatának blokkképe a 3.1.1.b) ábrán látható. A rövidebb hosszából (0,10 m) származó konverziós hatásfok csökkenést a kamra belépő ablakáról a gerjesztő nyaláb terjedési irányába visszaszórt Stokes-i sugárzás egy részének visszacsatolásával kompenzáltam. A [87] dolgozatomban az ily módon visszacsatolt sugárzás hatásának vizsgálati eredményeit ismertettem részletesen.

A kísérleti összeállításban továbbra is a fenti lézert alkalmaztam Raman gerjesztésre. A kamra alumíniumból készült, hossza 10 cm, kvarc ablakai a Stokes-i sugárzás hullámhosszán kis reflexióval ($\sim 3\%$) rendelkeztek. A kamra megfelelő, a belépő ablaknak a nyalábra pontosan merőleges beállítása esetén a visszaszórt Raman sugárzás – geometriai megfontolások alapján – kb. 10-15 %-a halad át a gerjesztő nyaláb fókuszpontján. A visszatükrözött Stokes-i impulzus a gerjesztő impulzushoz képest – útkülönbség alapján – 0,3 ns (0,1 m) késést szenved. Mivel a gerjesztő impulzus hossza (7 ns) nagyobb, mint az útkülönbségből adódó időkéés az indukált Raman folyamathoz így a visszatükrözött sugárzás is hozzájárul.

A fókuszterülethez közeli, antireflexiós bevonat nélküli ablakoknak igen nagy energiasűrűséget kellett elviselniük ($\sim 160 \text{ MW/cm}^2$). Hosszabb, folyamatos mérés esetén fennállt a veszélye az ablakok maradandó károsodásának, ezért a mérések idején kívül a gerjesztő nyaláb ki volt takarva.

A kísérleti összeállításban lehetőségem volt a direkt- (lásd hosszú kamra, előző alfejezet) és a visszatükrözött Stokes-i sugárzással erősített gerjesztés hatásfokának összehasonlítására¹³. A 3.1.3. ábrán látható a kétféle gerjesztés esetén a metán Stokes-i sugárzásának függése a gáz nyomásától.

¹³ A direkt gerjesztés – a kamra méretét és belső felületét tekintve – nem tekinthető tisztán egy fotonból kiinduló Raman effektusnak, hiszen nem volt teljes mértékben kiküszöbölhető a visszaszórt Stokes-i sugárzás a kamra faláról, ablakáról a gerjesztő nyalábba való reflexiója.



3.1.3 ábra.

Direkt- a) és a visszatükrözött Stokes-i sugárzással erősített b) gerjesztés esetén a kimenő Stokes-i sugárzás energiájának függése a metán nyomásától.

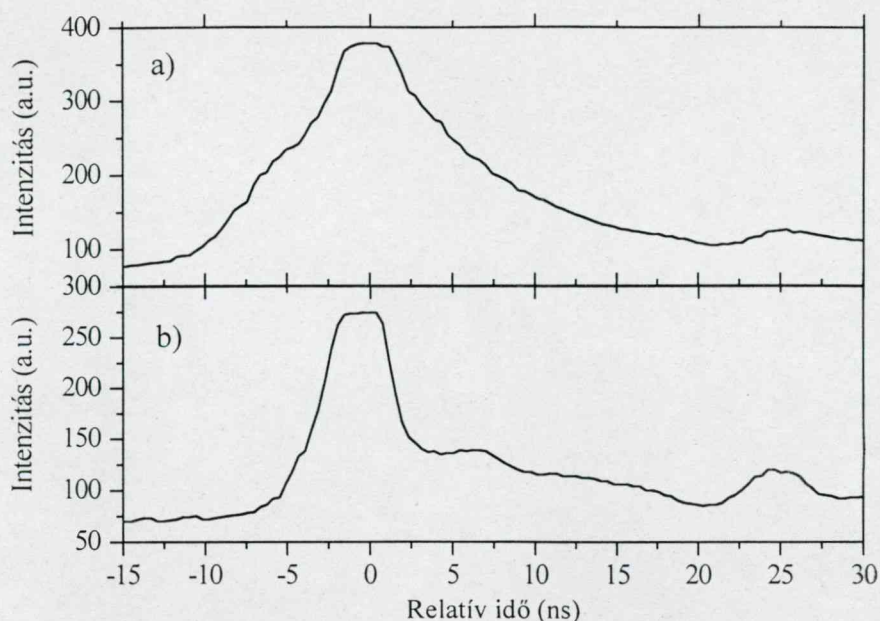
A 3.1.3. a) és a 3.1.3. b) ábrák összehasonlításából megállapítható, hogy mindkét esetben közel azonos nyomás tartozott az indukált Raman sugárzás megjelenéséhez. A küszöbértéknél nagyobb nyomástartományra illesztett egyenesek meredeksége a direkt, valamint a visszatükrözött Stokes-i sugárzást alkalmazó erősítés esetén $5,65 \mu\text{J}/\text{bar}$, illetve $33,65 \mu\text{J}/\text{bar}$, míg az egyenesek energiatengely-metszete $-11,28 \text{ mJ}$ és $-171,42 \text{ mJ}$ volt. Az adatpontokra

illesztett egyenesek meredekségének összehasonlításából megállapítható, hogy *a visszatükrözött Stokes-i sugárzással erősített gerjesztés esetén a konverziós hatások gáz nyomásával való növekedése több mint ötszöröse a direkt gerjesztéssel elérhetőnek*. Az egyenesek mindkét esetben igen jól illeszkedtek az adatpontokra (R értéke mindkét esetben nagyobb volt, mint 0,98) jó egyezésben az elmélettel.

Rövid Raman kamra, dielektrikus tükörrel visszacsatolt Stokes-i sugárzással erősített gerjesztés

Az előző alfejezetben ismertetett részlegesen visszatükrözött visszaszórt Raman sugárzáshoz képest további hatásfokjavulás érhető el a teljes visszaszórt sugárzásnak a gerjesztő nyaláb fókuszterületébe való visszacsatolásával. Az ezen esetet megvalósító elrendezés blokkdiagramja a 3.1.1. c) ábrán látható. Mivel a visszaszórt nyaláb a gerjesztő nyalábbal közel azonos divergenciájú és fókuszpontjuk megegyezik, a visszaszórt nyaláb a fókuszáló lencse előtt a gerjesztőével közel azonos átmérőjű párhuzamos nyalábra tágul. A Raman gerjesztő kamra ablakai a pumpáló lézer hullámhosszára optimalizált (532 nm) antireflexiós bevonattal lettek ellátva, a zavaró szórt fények elkerülése és az ablakok roncsolódási küszöbének csökkentése végett. A gyűjtőlencse előtt közvetlenül egy dielektrikus bevonatú tükör helyezkedik el, mely a gerjesztő nyaláb hullámhosszán átlátszó, azonban a merőlegesen beeső első Stokes-i sugárzásra közel 100 %-os reflexióval rendelkezik. A dielektrikus tükörről visszatükröződő nyaláb így önmagába verődik vissza és a gerjesztő nyalábbal megegyező tartományra fókuszálódik. A két nyaláb átfedése, a kvarc lencse kromatikus hibáján belül biztosított.

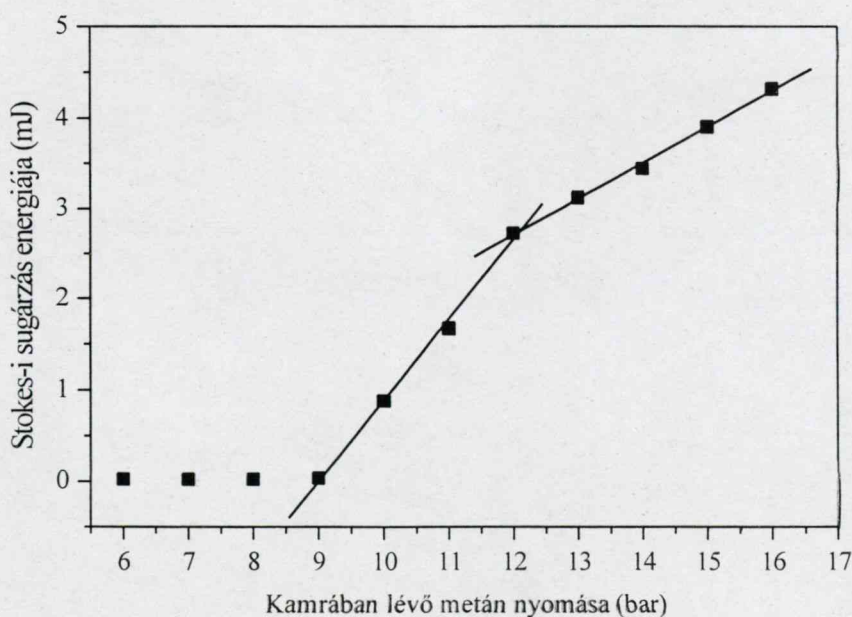
A kísérleti összeállítás ugyanazon optikai elemeket és Raman kamrát tartalmazta, mint a fentebb ismertetett, a kamra ablakáról részben visszatükrözött Stokes-i nyaláb hatását vizsgáló kísérletnél.



3.1.4. ábra.

A gerjesztő a) és a Stokes-i indukált Raman b) sugárzás impulzusalakja. A gerjesztő impulzus szélessége intenzitásának félmaximumánál 11,3 ns míg a Stokes-i sugárzásé 4,7 ns.

A pumpáló és a visszacsatolt Stokes-i nyaláb fókuszpontban való átfedésének vizsgálatára impulzushossz méréseket végeztem (3.1.4. ábra). A mérések a gerjesztő impulzus szélességére félmaximumánál 11,3 ns-ot, míg a visszacsatolt Stokes-i impulzusára 4,7 ns-ot eredményeztek. A Stokes-i impulzusalak az irodalomból ismert rövidülést [53] mutatja.



3.1.5. ábra.

Stokes-i impulzus energiájának függése a Raman kamrában lévő metán nyomásától.

A Stokes-i sugárzás energiájának a metán gáz nyomásától függése (3.1.5. ábra) a küszöbnyomás felett sokkal inkább közelíthető két lineáris egyenessel, mint a várt eggyel. A töréspont megjelenése a megelőző kísérletek alapján valószínűsíthetően a visszacsatolás hatásfokának romlásának következménye, melynek magyarázata további vizsgálatokat igényel. A két egyenes ($R=0,998$ mindkét esetben) meredeksége $0,89 \text{ mJ / bar}$ és $0,40 \text{ mJ / bar}$, mely a 9-16 bar nyomástartományon átlagosan $0,605 \text{ mJ / bar}$ -nak felel meg.

	Stokes-i sugárzás energiája 16bar gáznyomásnál	Indukált Raman szóráshoz tartozó küszöbnyomás	Indukált Raman szórás gáznyomásától való függésének együtthatója
Hosszú Raman kamra	2000 μJ	11 bar	550 $\mu\text{J / bar}$
Rövid Raman kamra, ablakról visszacsatolt erősítés	300 μJ	5 bar	33,7 $\mu\text{J / bar}$
Rövid Raman kamra, dielektrikus tükörről visszacsatolt erősítés	3440 μJ	9 bar	605 $\mu\text{J / bar}$

3.2. táblázat.

Különböző indukált Raman szóráson alapuló elrendezésekkel elért eredmények összegzése.

A 3.2. táblázatból jól látható, hogy a különböző elrendezések közül a dielektrikus tükröt visszacsatoló elemként alkalmazó, rövid (0,1 m) kamrát alkalmazó összeállítás esetén nagyobb kimenő teljesítményt sikerült elérni, mint az általánosan használt, visszacsatolást nem alkalmazó hosszú Raman kamra esetében.

A fentieket összefoglalva:

1. Fotoakusztikus Raman spektroszkópiára alkalmas kísérleti elrendezést fejlesztettem és építettem. Stokes-i sugárzás hullámhosszára optimalizált reflexiójú dielektrikum tükör alkalmazásával a Raman erősítő kamra hosszát – a kívánt impulzus energia megtartása mellett – gyakorlati gázdetektálás céljára alkalmas értékre csökkentettem.

3.1.2. Külsőrezonátoros diódalézer fejlesztése 835 nm és 1125 nm középponti hullámhosszra

A jelen fejezetben a fotoakusztikus gázdetektálás céljára alkalmazott külső rezonátoros diódalézer fejlesztésében elért eredményeimet ismertetem. Vizsgálataim alapvető célkitűzése – amint arra a 2.2. fejezetben rámutattam – olyan, széles tartományon folytonosan hangolható lézerrendszer kifejlesztése, mellyel vízgőz nagy érzékenységű és szelektív fotoakusztikus spektroszkópián alapuló kimutathatósága érhető el.

A lézerrendszer működési hullámhosszának megválasztását egyrészt az elérhető diódalézer hullámhosszai, másrészt a vízgőz közeli infravörös tartományba eső abszorpciós sávjai határozzák meg. A Hitran [35] spektroszkópiai adatbázis alapján - a diódalézer által lefedett tartományokban - a vízgőz 836 nm, 934,8 nm, 1125 - 1130 nm illetve 1362 nm-es abszorpciós hullámhosszai rendelkeznek a kimutatásához szükséges elegendően nagy abszorpcióval.

A külső rezonátoros diódalézer fotoakusztikus gázkimutatásban való alkalmazhatóságának vizsgálatát az alábbi két fázisban végeztem:

1. Külső rezonátoros, Littman–Mentcalf-féle elrendezésű diódalézert fejlesztettem a 830-860 nm-es hangolási hullámhossztartományra (840 nm-es rendszer) ([88], [89]).
2. A 840 nm-es rendszer tervezésében, kivitelezésében és beállításában szerzett tapasztalatok alapján egy, az előzőnél robosztusabb mechanikai kivitelű külső rezonátoros diódalézert fejlesztettem az 1125-1135 nm-es hullámhossztartományra ([90], [91], [92], [93]).

Alábbiakban e két diódalézer rendszer tervezésével, kivitelezésével és hullámhosszának hangolhatóságával kapcsolatos eredményeimet ismertetem.

Külső rezonátoros diódalézer tervezése, továbbá külső rezonátoros diódalézer fejlesztése a 830-860 nm-es hullámhossztartományra

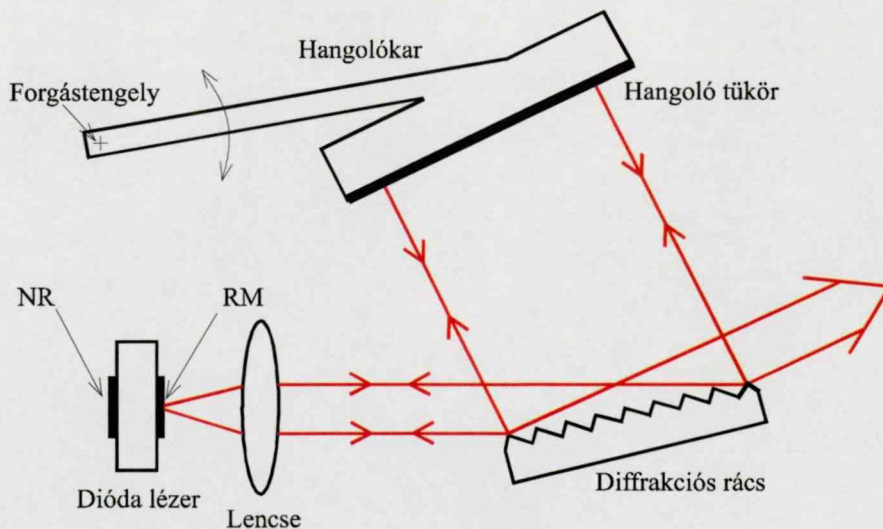
A címben szereplő hullámhossztartományon a vízgőz csak gyenge abszorpciójú vibrációs-kombinációs sávjai találhatók (10^{-4} - 10^{-5} cm⁻¹), így a rendelkezésre álló fotoakusztikus rendszerrel – továbbá az elérhető lézerdiódák tipikus teljesítménye mellett – nagy érzékenységű (ppm szintű) kimutatás nem érhető el (lásd 3.3.5. fejezet). A saját készítésű, külső rezonátoros

diódalézer fejlesztése során azonban olyan technikai ismeretekre lehet szert tenni, melyek alapján a lézerrendszer más, technikailag kritikusabb hullámhosszakra való továbbfejlesztése vált lehetségessé.

Az alábbiakban a [88] és [89] dolgozatainkban közöltek alapján ismertetem vizsgálataim eredményeit.

A lézerrendszer tervezésénél alapvető fontosságú a lézerdióda kiválasztása. A diódának számos követelménynek kell megfelelnie, ezek közül a megfelelő emissziós hullámhossztartományt, antireflexiós (AR) bevonatának minőségét és nem utolsó sorban teljesítményét emelném ki. A hagyományos Fabry–Perot, DFB, DBR lézerdiódákkal szemben a dióda hullámhosszának hőmérsékletre, áramára való érzékenysége nem jelent kritikus paramétert a külső rezonátoros elrendezésben. A dióda két véglapja által alkotott rezonátor jósága ugyanis – az antireflexiós bevonat hatásának eredményeként – a külső lézerrezonátor jóságánál jelentősen kisebb lesz. Az általam alkalmazott lézerdióda egy, a kereskedelemben kapható, egyik végén AR bevonattal (reflexiója kisebb, mint 10^{-4}) ellátott SDL-AR-5412 dióda volt. Teljesítménye maximálisan 30 mW, és közel 30 nm-es emissziós tartománnyal rendelkezett.

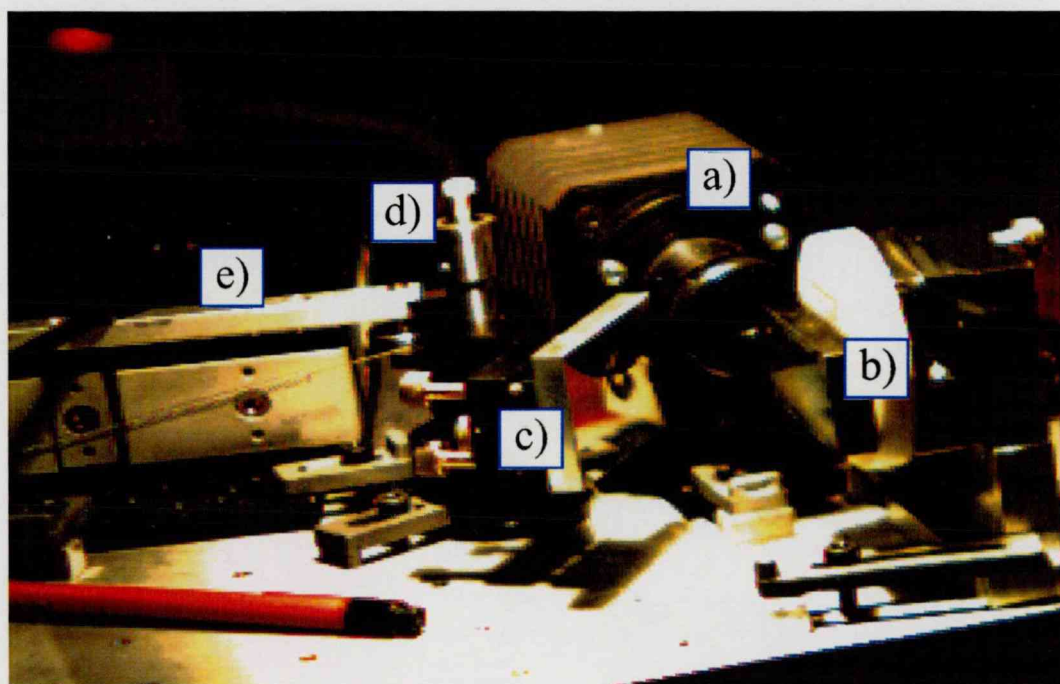
Az általam megépített Littman elrendezés (lásd 2.2. fejezet) vázlatát a 3.1.6. ábrán látható. A hőmérséklet stabilizált dióda reflexió-mentesített első oldalán kilépő nyalábot 0,6-os numerikus apertúrájú lencse párhuzamosította.



3.1.6 ábra.

Külső rezonátoros dióda lézer vázlat (830 nm - 860 nm).

A nyaláb kis szögben esett az 1800 vonal/mm-es optikai rácstra, ahonnan az elsőrendű diffraktált nyaláb merőlegesen érkezett a hangoló tükkörre. A visszatükrözött nyaláb a rácson másodszor is diffrakciót szenved, majd a lencsén áthaladva a dióda aktív tartományán keresztül visszajut annak hátsó felületére. A dióda hátsó véglapja nem volt optikailag a környező levegőhöz illesztve, így az kb. 30 %-os reflexiójú tükkörként viselkedett, zárva ezáltal az optikai rezonátort. A rácsról nullad rendben kilépő 30-40 mW teljesítményű nyalábra lett felfűzve a fotoakusztikus kamra, valamint a rezonátor optikai paramétereit mérő elemek.

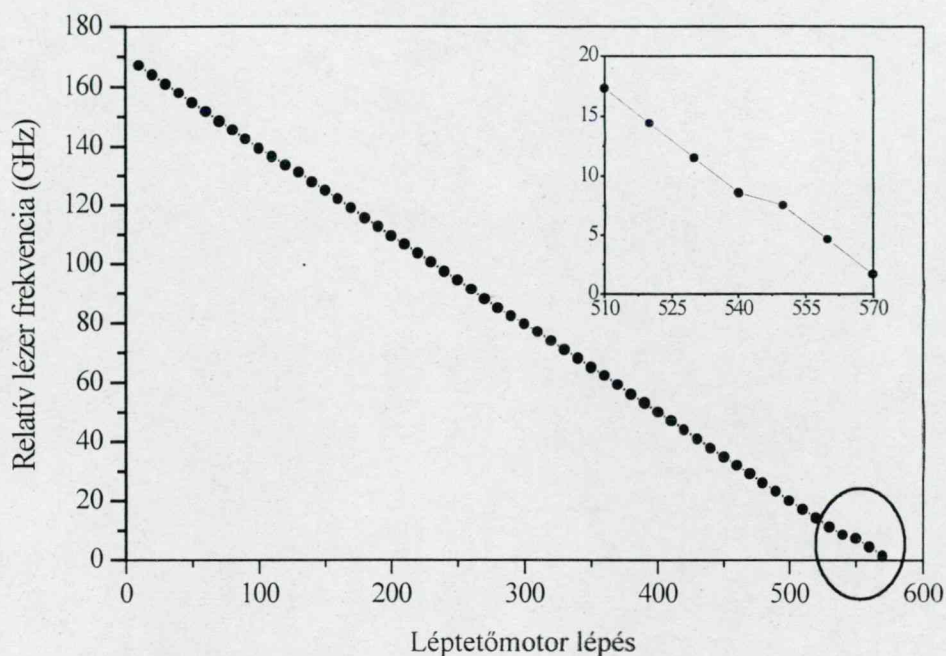


3.1.7 ábra.

A lézerrendszerről CCD kamerával készült kép: a) hűtőbordára szerelt lézerdióda, b) optikai rác, c) alumínium tükkör, d) hangolókar forgástengelye, e) mechanikai áttétel hullámhosszhangoláshoz.

A lézer hullámhosszának hangolása az alumínium bevonatú tükkör (3.1.7 ábra c) rögzített tengely körüli forgatásával történt, egy mechanikai áttételeken keresztül csatlakozó e) léptetőmotor segítségével. A széles tartományon való folytonos hangolhatóság feltétele (lásd 2.2. fejezet), hogy a hangoló tükkör pillanatnyi forgástengelye (3.1.7. ábrán d) három sík metszésvonalába kerüljön. Ezek: a dióda hátsó felületén átmenő, optikai tengelyre merőleges sík, a másik a hangoló tükkör felületének síkja, harmadik a rác felszínének síkja. Optimális esetben akár THz szélességű tartományon is fenntartható a módusugrás mentes hangolás [90]. Mivel a vízgőz abszorpciós vonalainak szélessége e hullámhosszon GHz-es nagyságrendű (3.3.16 ábra), a folytonos hangolhatósághoz az optikai elemek mm-es pontosságú beállítása is elegendő [47]. Az összeépített elrendezés léptetőmotor lépéseinek (hangolási) kalibrációs

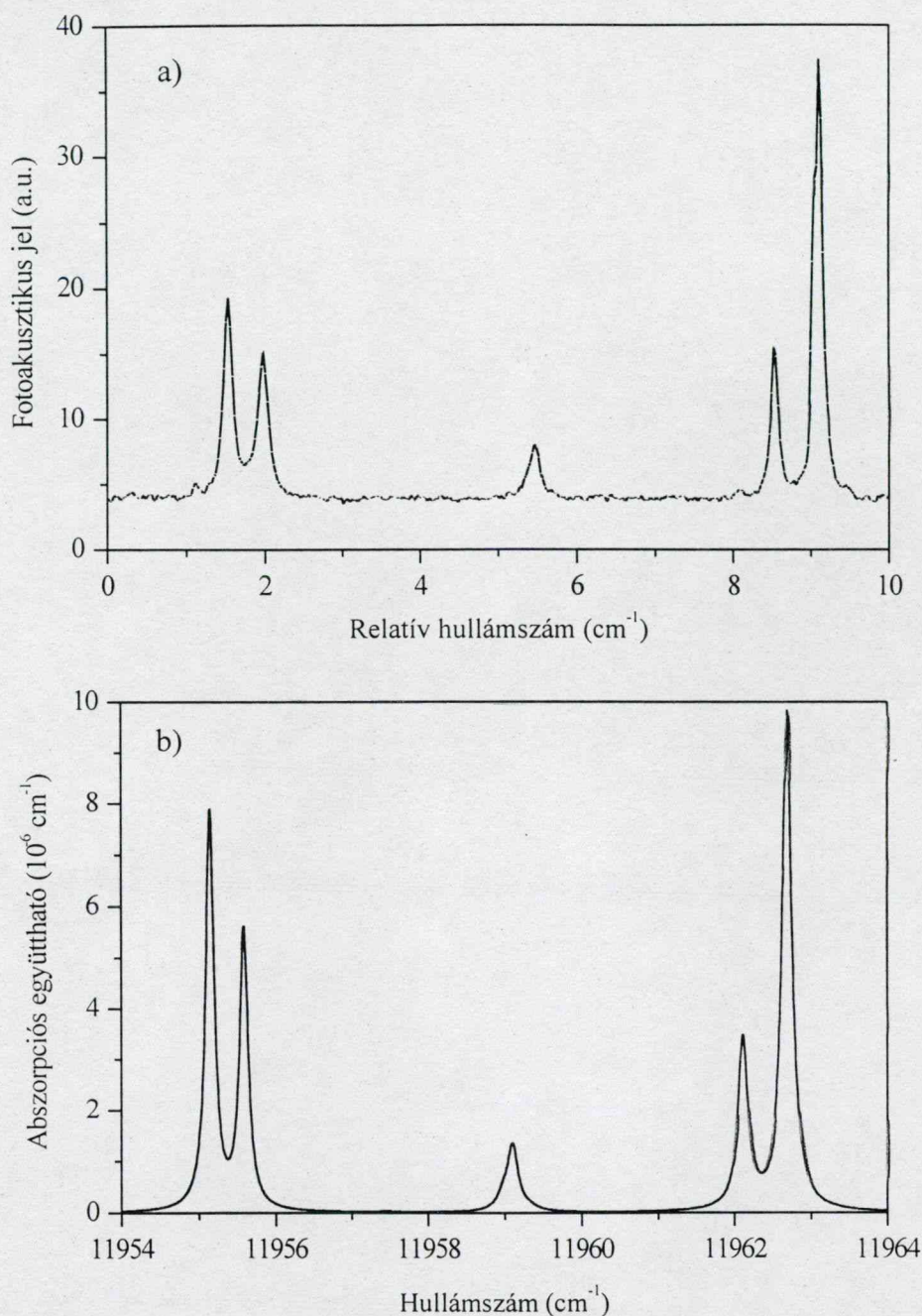
görbéje a 3.1.8. ábrán látható. A léptetőmotor egy lépésköze ~ 80 MHz-nek felelt meg ($0,02636 \text{ cm}^{-1}$), elegendően kicsi az abszorpciós vonalak megfelelő felbontásához (lásd 3.3.16 ábra).



3.1.8 ábra.

830 nm-860 nm-en működő külsőrezonátoros dióda lézer hangolásának hullámhossz kalibrációs görbéje.

Az optikai elemek legpontosabb beállításával a lézer 25-30 nm-es hangolhatóságát sikerült elérni, mely több, egymást követő abszorpciós vonal felbontását is lehetővé tette. A 3.1.9 a) és b) ábrán a vízgőz abszorpciós spektrumának fotoakusztikus spektroszkópiával rögzített és a Hitran adatbázis [35] adatai által modellezett spektrumát ábrázolja, igen jó egyezésben. A 3.1.8 ábrán látható továbbá, hogy a léptetőmotor lépésszámával lineárisan változott a dióda lézer frekvenciája.



3.1.9 ábra.

A vízgőz fotoakusztikus a) és annak megfeleltethető modellezett abszorpció b) spektruma a lézer hangolhatósági tartományában.

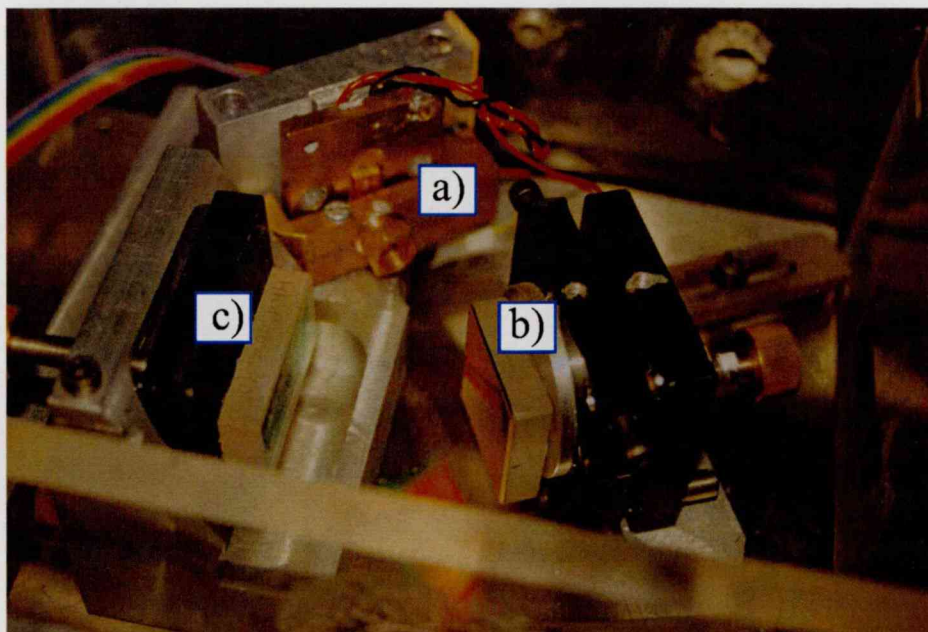
A külső rezonátoros diódalézer sávszélessége a mérésre használt pásztázó, konfokális Fabry–Perot interferométer (TecOptics, FSR 7.5 GHz, jósága > 200) felbontási határa alatt volt, vagyis kisebb, mint 300 MHz. Ez a sávszélesség a vízgőz abszorpciói vonalainak GHz-es szélességénél kisebb (kb. egy nagyságrenddel), így megállapítható, hogy külsőrezonátoros diódalézer spektroszkópiailag is alkalmas.

A kísérleti eredmények alapján a 860 nm középponti hullámhosszon működő külső rezonátoros dióda lézerrendszer teljesítette a fotoakusztikus gázdetektáláshoz szükséges követelményeket.

Külsőrezonátoros diódalézer fejlesztése 1125 nm-es hullámhosszra [91]

Időrendben, a 835 nm-en működő rendszer fejlesztésének nyomán egy hőmérsékletingadozásokkal szemben kevésbé érzékeny, kivitelében alkalmazás közeli, nagyobb érzékenységgű vízgőzkimutatásra alkalmas külső rezonátoros elrendezés megépítése következett.

Megtartva az előzőleg alkalmazott elrendezést, a rövidebb hullámhosszon már bevált Littman–Metcalf-féle összeállítást használtam. Míg az előző rendszer egy 0,6 m x 0,2 m-es optikai asztalon épült, az 1125 nm-es már egy ennél kisebb, 0,3 m x 0,3 m-es – a rezonátor hőmérsékletingadozásokkal szembeni érzékenységeinek csökkentése végett – invár lapon lett összeállítva. A rezonátor hullámhosszának pontos hangolása a hangoló tükör forgatásán keresztül történt, melyet egy mikrométercsavarhoz kapcsolt 1,8° felbontású léptetőmotor végezett, ~30-as leosztású mechanikai áttételen keresztül. A rezonátor tervezése és kivitelezése során különös gondot fordítottam a mechanikai elemek felfüggesztésének magas fokú stabilitására, így keményacél perselyes csapágyak, illetve laprugós hangoló elemeket alkalmaztam.



3.1.10 ábra.

1125 nm-es középponti hullámhosszon működő, saját fejlesztésű külső rezonátoros dióda lézerről készült kép.

Mivel a lézerrendszer építéskor a megcélzott hullámhossztartományon működő dióda lézer kereskedelmi forgalomban nem volt elérhető, ezért azt a Műszaki Fizikai Intézet¹⁴ készítette el számunkra kutatás-fejlesztési megbízás alapján. A diódalézer egy két csatornás, eltemetett többrétegű InP/InGaAsP, egyik oldalán antireflexiós bevonattal ellátott Fabry–Perot típusú diódalézer volt, 5-7 mW teljesítménnyel. A rezonátor további eleme volt egy 0,6 numerikus apertúrájú objektív (3.1.10. ábra a), egy 1200 vonal/mm-es arany bevonatú holografikus optikai rács (3.1.10. ábra b), továbbá a speciálisan erre a hullámhossztartományra készült dielektrikus hangoló tükör¹⁵ (3.1.10. ábra c). A diódalézert egy házi készítésű PID szabályzóval vezérelt Peltier elemes hűtő tartotta állandó hőmérsékleten. A rezonátor optikai úthossza 0,10 m-re lett minimalizálva.

A dióda lézer hangolása során megfigyelhető volt, hogy a külső levegő vízgőztartalma befolyással van a lézer kimenő teljesítményére. A rezonátort ezért a külső környezettől elzárt tartályba tettem és a mérések ideje alatt állandó áramlású nitrogén gázöblítést alkalmaztam.

A lézerrendszer egymódusú hangolhatósága – optimális beállítás esetén – elérte a 30 nm-t. Ez a tartomány a vízgőz számos abszorpciós vonalát tartalmazó spektrumának rögzítését tette lehetővé [92]. A széles hangolhatósági tartomány a spektroszkópai mérések lehetőségén túl biztosította az elegendően nagy abszorpcióval rendelkező vonalak kiválasztását és így maximális érzékenység elérését.

A külsőrezonátoros rendszer sávszélessége, ugyanúgy, mint az **alacsonyabb hullámhosszú** rendszer esetén, szintén kisebb volt 300 MHz-nél, a pásztázó konfokális Fabry-Perot analizátorral végzett mérések tanúsága szerint. A léptetőmotor, valamint a mechanikai áttételek alkalmazása a rendszer hangolhatóságában ~100 MHz-es felbontást eredményezett.

Itt érdemes megemlíteni, hogy a 3.3.4. fejezetben említésre kerülő Littrow típusú külső rezonátoros diódalézer szintén megegyező karakterisztikájú és gyártású volt az általam Littman elrendezésben alkalmazott lézerdiódával. A két elrendezés összevetéséből kitűnik, hogy a Littman esetében a teljes hangolási tartományon fenntartható volt az egymódusú hangolhatóság, míg a Littrow esetében ez nem volt biztosítható. A Littrow elrendezés a vízgőz abszorpciós vonalának maximuma környékén két módusú állapotban működött. A módusok az abszorpciós vonal lábainál, a maximumhoz képest kisebb abszorpciónál jelentek meg. Ebből az a

¹⁴ Ma Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutató Intézet.

¹⁵ Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet.

következtetés vonható le, hogy a Littman elrendezésű külső rezonátor passzív sávzélessége kisebb, jósága nagyobb, mint a 3.3.4. fejezetben ismertetett Littrow elrendezése.

E külső rezonátoros diódalézer automatizált fotoakusztikus mérőrendszerben került alkalmazásra, mely részletes ismertetése a 3.3.6. fejezetben található.

A fentiek alapján összefoglalva:

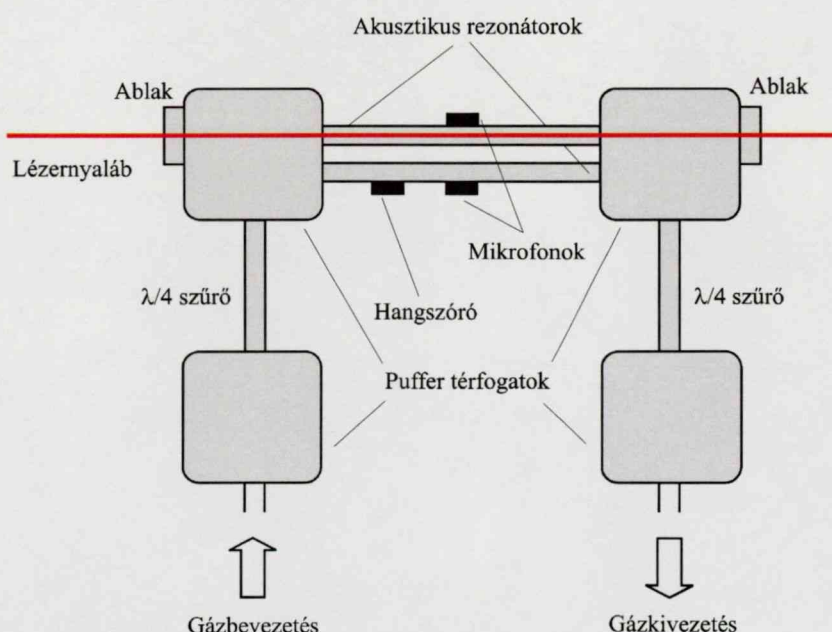
2. Megépítettem két különböző, vízgőz kimutatására alkalmas hullámhossztartományon működő külső rezonátoros diódalézert. A diódalézerek sávzélessége, valamint egymódusú, folyamatos hangolhatósága elegendő volt az adott hullámhosszon abszorpciós spektrum vonalak felbontásához. A 840 nm középponti hullámhosszú tartományon működő elrendezés fejlesztésének tapasztalatai alapján – a vízgőz kisebb koncentrációban való kimutathatóságára alkalmas – 1125 nm központi hullámhosszra építettem külső rezonátoros diódalézert. Ez utóbbi rendszer az előzőhöz képest a külső hőmérsékletváltozásokra kisebb érzékenységgel, valamint kisebb mérettel és alkalmazás közeli kivitelben készült el.

3.2. Kísérleti vizsgálatok során kifejlesztett rezonáns fotoakusztikus kamrák és jelfeldolgozó rendszerek áttekintése

A következő fejezetekben áttekintem a fotoakusztikus vizsgálataim során alkalmazott akusztikus mérő, jelfeldolgozó egységeket. A 3.2.1 alfejezetben ismertetem a differenciális fotoakusztikus kamrát, majd a 3.2.2. alfejezetben az elektronikus jeleket erősítő, mintavételező és kiértékelő egységeket, módszereket.

3.2.1. Kis áramlási zajú, differenciális elrendezésű fotoakusztikus kamra vizsgálata

Zárt kamrák gázáramlás nélküli alkalmazása esetén a kamrák belső felületén lezajló adszorpció/desorpció folyamatok jelentősen befolyásolják az alacsony koncentrációjú gázkimutatást. Célszerű tehát a mérendő gázkomponenst a kamrán keresztül áramoltatni, ami azonban a háttérzaj szintjének megemeléséhez vezet. Ezen áramlás, továbbá esetleges külső akusztikus hangforrás és az ablakokon elnyelt lézer intenzitás keltette háttérzaj minimalizálása vezetett az alább ismertetendő kamra kifejlesztéséhez.

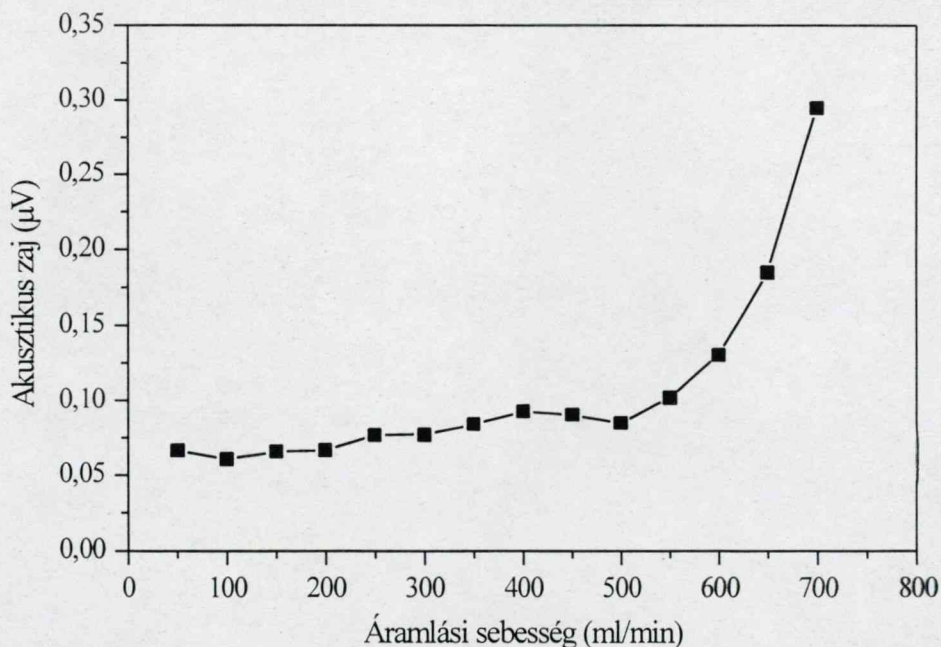


3.2.1 ábra.

Differenciális akusztikus rezonátort alkalmazó fotoakusztikus kamra vázlatrajza.

A kamra ablakairól érkező – különösen impulzus lézerrel való gerjesztés esetén számottevő – akusztikus jelek csökkentése érdekében a kamra kettős akusztikus rezonátorral (lásd 3.2.1 ábra.) lett ellátva. Ebben az esetben mindkét rezonátorban azonos amplitúdóval és fázissal jelentkezik az ablakokról származó akusztikus jel. Mivel azonban a lézerfény csak az egyik rezonátoron halad át, a gáz abszorpciójától származó fotoakusztikus jel csak ebben a rezonátorban keletkezik. A mindkét rezonátoron elhelyezett azonos jellemű mikrofonok differenciális elektromos kötésével az ablakjel így kiküszöbölhető. A differenciális rezonátor elrendezés kísérleteim tanúsága szerint azonban nem váltotta be a hozzá fűzött reményeket, nem mutatkozott lényeges különbség a differenciális és a csak egy rezonátor jelét tartalmazó bekötés között, így további vizsgálatokat igényel.

A kamra rozsdamentes acélból készült a falon lejátszódó folyamatok sebességének csökkentése érdekében. Akusztikus rezonátorai 40 mm a hozzá két végén kapcsolódó akusztikus szűrők 24 mm hosszúságúak voltak. Jelentős eredményt hozott az akusztikus szűrők gázbevezetéseknel való alkalmazása, mely a gázáramlás okozta zajt csökkentette hatásosan (3.2.2. ábra). Használata az állandó gázáramlást igénylő méréseknél e kedvező tulajdonsága miatt került előtérbe.



3.2.2 ábra.

Akusztikus gázáramlási zajszűrőkkel ellátott differenciális kamrában az áramlási zaj áramlási sebességtől való függése. A kísérletileg meghatározott görbéről jól megállapítható, hogy 600 ml/perc gázáramlási sebességig a kamra igen kis zajjal rendelkezik.

A kamra referencia jelet adó rezonátorába egy hangszóró-mikrofon pár került beépítésre, mely – a 2.3. fejezetben ismertetett nyitott kamránál alkalmazott megoldáshoz hasonlóan – a kamra rezonancia frekvenciájának meghatározására szolgált.

A fotoakusztikus kamra a 3.3.2. és a 3.3.3. fejezetekben ismertetett fotoakusztikus vizsgálatoknál került alkalmazásra.

A fentieket összefoglalva:

3. Kis áramlási zajú fotoakusztikus kamrát fejlesztettem ki és teszteltem. Eredményeim alapján a kamra fotoakusztikus mérések esetén $\sim 0,5$ l/min gázáramlási sebességig alacsony áramlási zajjal rendelkezik.

3.2.2. Elektronikus mintavevő és vezérlő egységek a gyakorlati alkalmazás céljára fejlesztett fotoakusztikus gázdetektáló rendszerben

Szinkronizált mintavételezés

Folytonos lézerrel való gerjesztés esetén a kamra rezonanciafrekvenciájához, impulzus gerjesztés esetén a lézer trigger jeléhez rögzített mintavételi kezdettel és frekvenciával a fotoakusztikus jel szinkron mintavételezése válik lehetővé. Ha a mérésvezérlő számítógép belső órajelét a kamra rezonancia frekvenciájának például 16x-ára állítjuk, akkor a fotoakusztikus jelből mindig egész számú periódus kerül rögzítésre. A rögzített mintavétel következtében ugyanis ebben az esetben Fourier transzformáció után a kamra rezonancia frekvenciáján maximális fotoakusztikus jel a spektrum egy meghatározott komponensének értékével lesz éppen egyenlő (ebben az esetben a mintavételi pontok száma/16). Szükségtelenné válik tehát a rezonancia frekvencián Lorentz görbe illesztése Fourier transzformált időbeli jel maximum értékének meghatározásához [67], a maximum helyét a rezonancia frekvenciához rögzített mintavételi frekvencia egyértelműen meghatározza. A módszer legnagyobb előnye, hogy nem igényel nagy spektrális felbontást (nagy mintavételi frekvenciát), a mintavételi pontok száma és ezáltal a mérés ideje jelentősen csökkenthető.

A módszert a 3.3.1, 3.3.3, 3.3.5, és a 3.3.6 fejezetben tárgyalt vizsgálataim során alkalmaztam.

Elektronikus mintavevő és vezérlő egységek

Az erősített mikrofon jelek mintavételezésére 16bit felbontású, házilag készült analóg-digitális/digitális-analóg (AD/DA) átalakító kártyát alkalmaztam. A mikrofonjelek mérése számítógép-vezérelt DMA üzemmódban történt. A kártya órajelének kimenetét a diódalézerek amplitúdójának modulációja használtam, melynek frekvenciája a kamra rezonancia frekvenciájával lett állítva. A fotoakusztikus jel mintavételezése a modulációs frekvencia 16 szorosán történt.

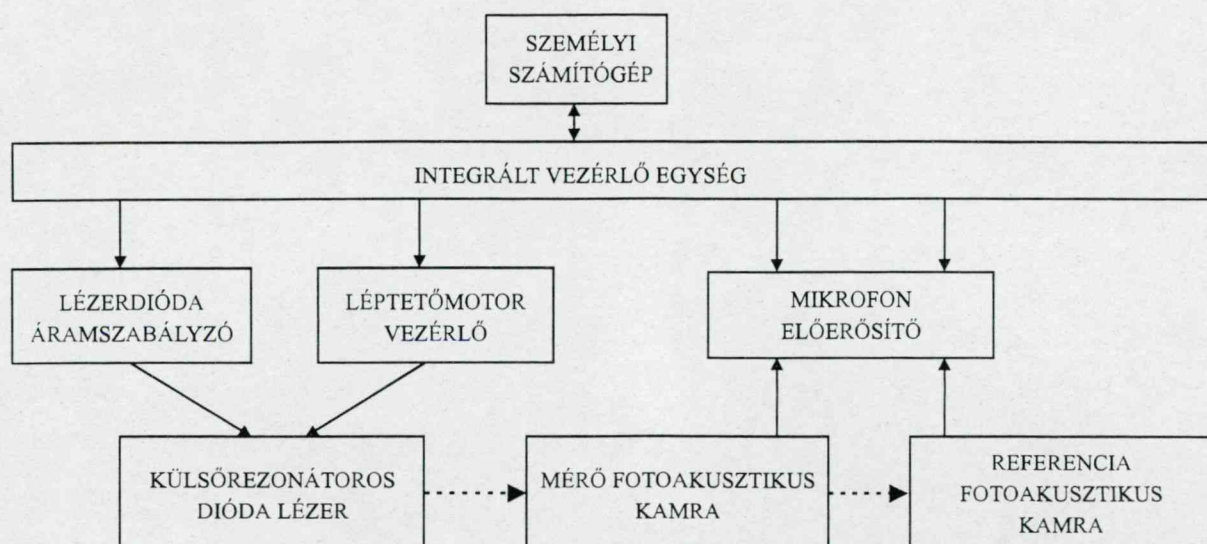
Impulzus lézer esetén a mintavételezés kezdete a lézer trigger kimeneti jeléhez lett rögzítve. A fotoakusztikus jelek mintavételezése 256 pont hosszúságú szekvenciákban történt, a jel zajának csökkentése érdekében ezek átlagolva lettek.

A gyakorlati alkalmazás céljára fejlesztett rendszer (3.3.6. fejezet) speciális, integrált megoldásokat kívánt a mérőrendszer egyszerű kezelhetősége és automatizálhatósága érdekében [91]. Ezen egységek házilag lettek kifejlesztve és megépítve a tanszék műhelyében.

Az áramgenerátorként működő *lézerdióda áramszabályzó* egy nagy áramkimenetű vezérlő áram-visszacsatolt műveleti erősítőt tartalmazott, mely ~ 300 mA maximális áramot szolgáltatott a lézerdióda meghajtására. Az áram amplitúdójának modulálása egy külső, az egység bemenetéhez csatlakozó digitális jel szerint történt az állítható minimális illetve maximális áramkorlátok között. Az áramszabályzó kimeneti fokozata egy 10 kHz-es aluláteresztő szűrőt is tartalmazott, melynek méretezésénél a jelalak torzításmentes átvitelét és a lézerdiódára ártalmas magas frekvenciájú tranziensek levágását kellett figyelembe venni.

A lézerdióda hőmérsékletét szabályzó egysége szintén házi tervezésű és kivitelezésű volt, csakúgy, mint a léptetőmotor vezérlő elektronikája.

Két darab, kétfokozatú *erősítő* is beépítésre került, a mikrofonok elektromos jelének erősítésére az AD átalakító teljes bemeneti tartományára. Az első fokozatot egy rögzített erősítésű (1000-szeres), alacsony zajú differenciális erősítő alkotta, míg a másodikat egy 1, 3, 10, és 30-szoros erősítésre beállított, digitális, programozható erősítő. Az egység frekvencia átvitelét a második fokozat korlátozta az 1-10 kHz-es tartományra.



3.2.3 ábra.

Gyakorlati alkalmazás céljára fejlesztett fotoakusztikus mérőrendszer blokkdiagramja. A szaggatott vonal a lézernyaláb útját jelzi.

A fotoakusztikus mérőrendszer automatizálható működése érdekében egy szintén házi készítésű integrált vezérlő egységet (3.2.3 ábra) használtam, mely magában foglalt egy 16 bites A/D, két 12bit-es D/A átalakítót, egy 10 MHz-es időzítőt és egy külső trigger bemenetet. Az A/D átalakító maximális mintavételi frekvenciája 166 kHz volt, mely mind megszakított, mind DMA üzemű működési lehetőséggel rendelkezett. Az időzítő szolgáltatva a fotoakusztikus jelek pontos mintavételezéséhez szükséges frekvenciát 150Hz és 166kHz közötti tartományon.

Összefoglalva:

4. Kifejlesztettem egy integrált vezérlő, meghajtó, illetőleg jelfeldolgozó rendszert a dióda lézeren alapuló fotoakusztikus gáزدetektálás számára.

3.3. Lézerrendszerekkel végzett fotoakusztikus mérések

3.3.1. *Nyitott fotoakusztikus kamra vizsgálata impulzus lézerrel való gerjesztés esetén. Etilén kimutatása CO₂ lézerrel*

Általánosan elfogadott nézet, hogy a fotoakusztikus gázdetektálás nagy hatékonyságú, bevált „fegyvere” a CO₂ lézer. Ez könnyen érthető, hiszen a legtöbb környezetvédelmi szempontból jelentős gáz (pl. ammónia, etilén, toluol, stb.) nagy abszorpciójú alap vibrációs vonala megtalálható a 10 µm-es hullámhossz közelében vonalról vonalra hangolható lézer hullámhossztartományában [14].

A következőkben a CO₂ lézerrel való gerjesztés ultra kis koncentrációjú gázok kimutathatóságára való alkalmazhatóságát, továbbá a rezonanciakövető fotoakusztikus érzékelő rendszert vizsgálok mindezen körülmények között [94].

A kísérletekben egy transzverzálisan gerjesztett, atmoszférikus nyomáson működő impulzus CO₂ gázlézert alkalmaztam. A lézer impulzushossza ~0,5-1,5 µs, energiája 20 mJ volt a fotoakusztikus kamránál, ismétlési frekvenciája tipikusan 0,5-1 Hz közé lett beállítva. Ez az ismétlési frekvencia elegendő időt biztosított a rezonanciakövető, számítógépes mintavevő és jelfeldolgozó rendszer számára a kamra aktuális pontos rezonancia frekvenciáján való mintavételezésre. A lézerfény divergenciáját egy 2,4 m fókusztávolságú gyűjtőlencsével csökkentettem, és terjedése mentén diafragmákat alkalmaztam a fotoakusztikus kamrába jutó szórt fény minimalizálására.

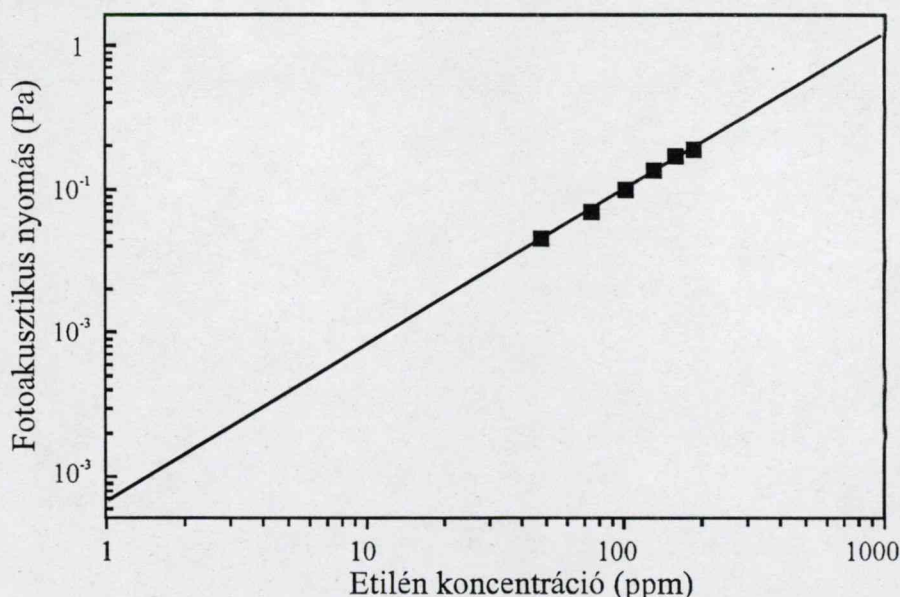
Az akusztikus rezonanciakövetővel ellátott kamra és jelfeldolgozó rendszer működésének leírása a 2.3. fejezetben megtalálható, így bemutatására itt nem térek ki.

A fotoakusztikus jel gázkoncentrációtól való függésének meghatározásához szükséges gázkeveréket két lépésben, tömegáramlás-szabályozókkal állítottam elő, tiszta etilén és nitrogén gázból. A fotoakusztikus mérések – az abszorpció, deszorpció folyamatok hatásainak [70] kiküszöbölésére – állandó, 0,3 liter/perc áramlási sebesség mellett történtek.

A fotoakusztikus mérésekhez a CO₂ lézer 10P₁₄ és 10P₁₀ vonala (949,48 cm⁻¹, 952,89 cm⁻¹) lett kiválasztva, melyek az etilén ν₇-es vibrációs sávjának Q ágába tartoznak. Az etilén abszorpció együtthatóinak értéke a megfelelő hullámhosszakon α_{P14} = 30,4 (cm atm)⁻¹, α_{P10} = 2,98 (cm atm)⁻¹ [95], [96]. Az együtthatók arányaiból következően a fotoakusztikus jel

nagyságában közel tízszeres különbségnek kellett volna jelentkeznie. A mérések azonban csak 3-szoros különbséget mutattak a lézer 20 mJ impulzusenergiája esetén, míg a várt 10-szeres arányt adták 2-3 mJ-nál. A fotoakusztikus jel lineáristól eltérő energia függése az abszorpció telítődésére utalt a $10P_{14}$ -es vonal közelében, a méréseket ezért a csökkentett lézer energia mellett végeztem.

A fotoakusztikus kamrában a rezonanciakövető elektronikus rendszer mikrofonja ugyan akusztikailag el volt szigetelve a fotoakusztikus jel keletkezési helyétől (ortogonális elhelyezkedés), azonban 60 ppm etilénkoncentráció felett az elektronikus rendszer mégsem tudott stabil állapotában működni. A koncentrációval lineárisan növekvő fotoakusztikus jel ugyanis olyan nyomáshullámok kialakulásához vezetett, melyek második radiális módusban jelentkező komponense elnyomta a beépített hangszóró jelét. 60 ppm-et meghaladó etilénkoncentrációnál a lézer $10P_{14}$ vonalának hullámhosszán folytatott mérések így a rezonanciafrekvenciához nem szinkronizált mintavételi frekvenciával történtek. A kisebb abszorpciójú $10P_{10}$ vonalon a mintavételezés az akusztikus rezonancia frekvenciához rögzített frekvencián történt.



3.3.1 ábra.

A fotoakusztikus jel etilén koncentrációtól való függése a lézer $10P_{10}$ rezonanciavonalán.

A fotoakusztikus jel etilén koncentrációtól való függése a 3.3.1. ábrán látható. A háttérjel meghatározása folyamatos nitrogénáramlás mellett történt. A kamra nagy belső felületéről (akusztikus rezonátor + szűrők) deszorpcióval a kamratérfogatba kerülő víz, CO_2 és etilén miatt csak lassan, folyamatosan csökkent a háttérjel 2,7 mV majd 2,4 mV-ra. A $10P_{10}$ rezonancia

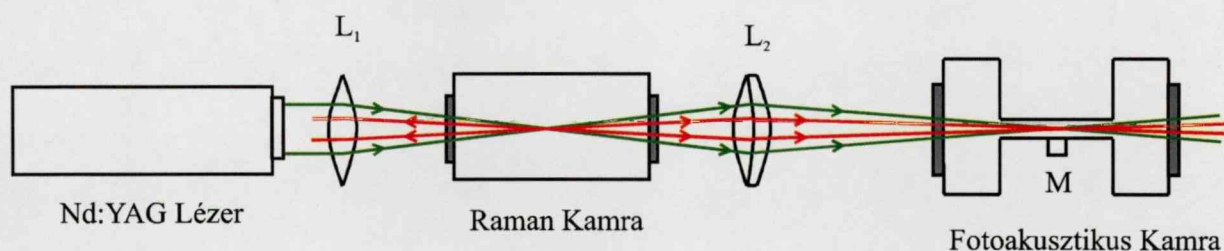
vonallá hosszán az etilén mérésével meghatározott kimutathatósági határára így ennek megfelelően 2,0 ppm-ot tudtam elérni. A nagyobb abszorpciójú $10P_{10}$ rezonanciavonalon – ugyanezen fotoakusztikus háttér esetén – a számított kimutathatósági határ 3,0 ppbV! A 2,0 ppm koncentrációnak megfelelő laboratóriumi háttérzaj miatt azonban ez a határ már nem volt elérhető.

A fentiek összefoglalásául:

5. Rezonanciakövető rendszerrel ellátott nyitott fotoakusztikus kamrát vizsgáltam impulzuslézerrel való gerjesztésben. Az CO_2 lézert tartalmazó rendszer alkalmasnak bizonyult etilén alacsony, 2,0 ppm koncentrációban való kimutatására. Megállapítom továbbá, hogy az elrendezés gyakorlati alkalmazhatóságát – az akusztikus rendszer kedvező paraméterei ellenére (szinkronizált mintavételi lehetőség, környezetre nyitott detektor) – a lézer ismert általános tulajdonságai (mérete, elektromos teljesítményigénye) korlátozzák.

3.3.2. Metán detektálás fotoakusztikus Raman spektroszkópiával

A 3.1.1 fejezetben bemutatam a fotoakusztikus Raman spektroszkópiára alkalmas lézerrendszerem építésének három fázisát. Az alábbiakban e három rendszerrel végzett fotoakusztikus gázkimutatási kísérleteim eredményeit ismertetem [82].

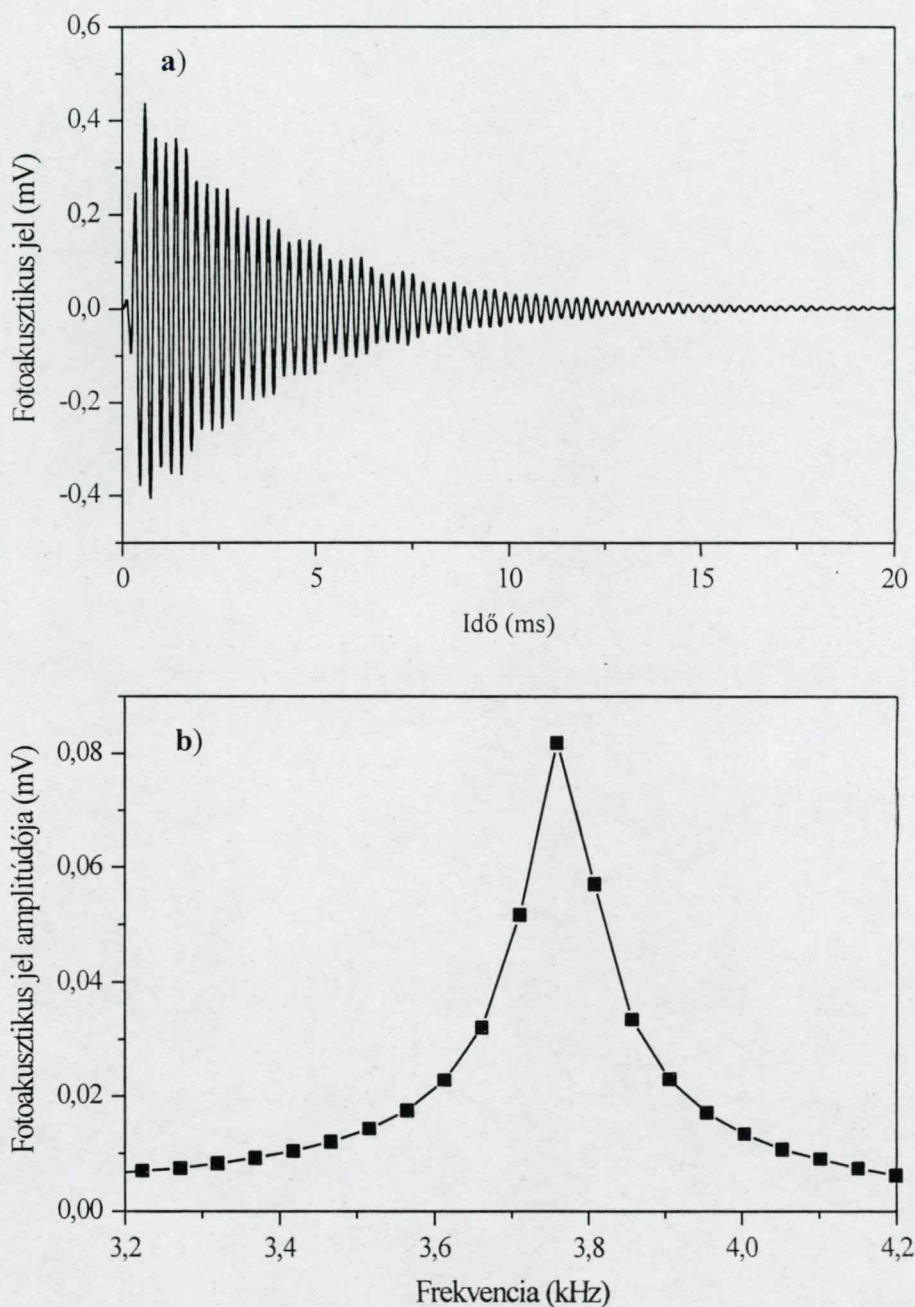


3.3.2 ábra.

A fotoakusztikus méréseknél alkalmazott általános kísérleti összeállítás vázlata. L_1 jelöli a Raman erősítőhöz tartozó lencsét, L_2 a fotoakusztikus kamrába fókuszáló $f=300$ mm fókusztávolságú akromát lencsét.

A méréseknél általánosan alkalmazott elrendezés vázlatát a 3.3.2 ábra mutatja. A Raman erősítő kamrán áthaladó gerjesztő és Stokes-i nyalábnak a fotoakusztikus kamra akusztikus rezonátorának középpontjába való fókuszálásához egy 300 mm fókusztávolságú akromát lencsét alkalmaztam (L_2). Mint láttuk, a fókuszált nyaláb Rayleigh hosszával arányos a Raman erősítés (2.2. fejezet (21) egyenlet), a lencse helyzetét ebből kifolyólag a hosszú

fókuszterület elérése felé optimalizáltam. A fotoakusztikus kamra ablakainak roncsolási küszöbe azonban jelentősen csökkentette az elérhető legnagyobb Rayleigh hosszt, ebből kifolyólag – csakúgy, mint a Raman kamrák esetében – az ablakok mindkét felülete antireflexiós bevonattal lett ellátva a legnagyobb energiájú (gerjesztő) sugárzás hullámhosszán.



3.3.3 ábra.

a) Fotoakusztikus Raman jel időbeli alakja és b) gyors Fourier transzformációval számolt spektruma.

Mindhárom kísérleti összeállításnál ugyanazon – a 2.3. fejezetben ismertetett – fotoakusztikus detektáló és kiértékelő rendszert használtam. Az alacsony gázkoncentrációk

esetén jelentőssé váló adszorpció/deszorpció folyamatok zavaró hatásainak csökkentésére a méréseket folyamatos (0,11/perc-0,41/perc) gázáramlás mellett végeztem. A gázáramlás eredetű zaj minimalizálása érdekében az erre kevésbé érzékeny, differenciális elrendezésű kamrát alkalmaztam.

A mikrofon elektromos jelét (3.3.3 a) ábra) – erősítő fokozat után – egy személyi számítógéphez kapcsolt 16 bit felbontású A/D mintavevő kártya mintavételezte és tárolta. A fotoakusztikus jelek kiértékelése a jelek gyors Fourier transzformációjával kapott spektruma alapján történt (3.3.3 b) ábra). A mintavételezés nem volt szinkronizálva a kamra longitudinális frekvenciájához, ezért a fotoakusztikus jel spektrumából a kamra rezonancia frekvenciája (3,76 kHz) közelében illesztett Lorentz görbe maximuma szolgáltatja az aktuális koncentrációhoz tartozó jelet. A szórt fénytől és a külső akusztikai háttértől származó háttérjel $1,2 \mu\text{V}/\sqrt{\text{Hz}}$ volt. A rendszer érzékenységét vizsgálataim alapján a Raman impulzus energiájának instabilitásából adódó, a fotoakusztikus jel nagy szórásában jelentkező tényező korlátozta.

A kalibrációs méréseknél tiszta (99,99 %) metán, 1 % metán 98,99 % N_2 -ben, valamint tiszta nitrogén (99,99 %) gáz állt rendelkezésemre. A fotoakusztikus jel gázkoncentrációtól való függésének vizsgálatához szükséges metán/nitrogén koncentráció tömegáramlás-szabályzókkal (Tylan General), illetve palackban történő keveréssel állítottam be.

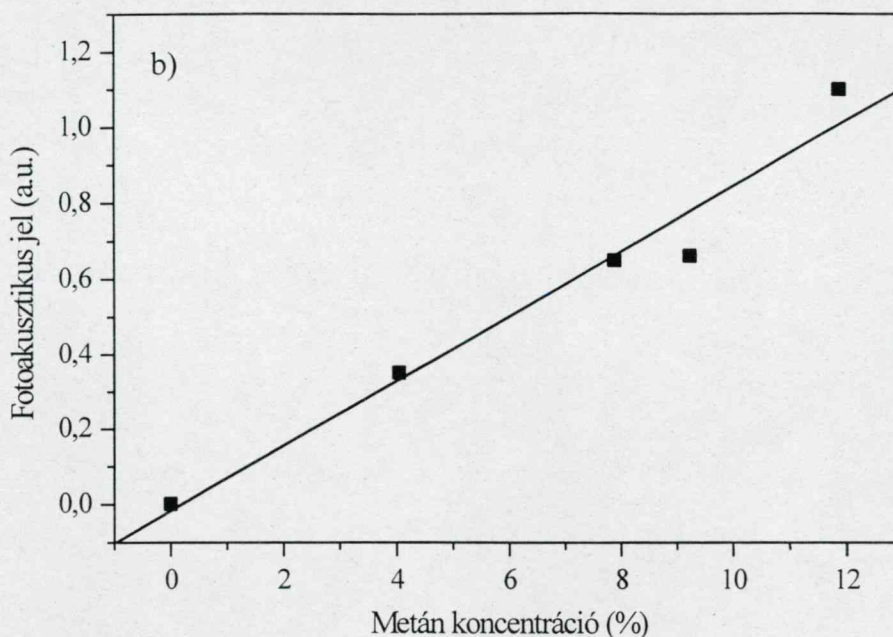
A gerjesztő nyaláb impulzusenergiája $\sim 20 \text{ mJ}$ volt mindhárom összeállítás esetében.

Hosszú Raman kamrás elrendezés

A gyakorlati alkalmazhatóság szempontjait is figyelembe vevő elrendezés kidolgozásának első lépéseként a 3.1.1. fejezetben ismertetett hosszú Raman kamrás elrendezéssel végeztem fotoakusztikus Raman méréseket. A két gyűjtőlencse közötti távolság $\sim 2,4 \text{ m}$, az optikai rendszer optimális hossza – ebből adódóan – $\sim 2,8 \text{ m}$ volt. A Stokes-i nyaláb impulzusenergiája $\sim 2 \text{ mJ}$ volt a fotoakusztikus mérések során. Az elrendezéssel elért metán kimutathatósági határ $\sim 250 \text{ ppm}$ volt, 2:1 jel/zaj arány esetén.

Rövid Raman kamra, belépőablakról visszacsatolt Stokes-i sugárzással erősített gerjesztés esetén

A fotoakusztikus Raman jelre vonatkozó kalibrációs mérés eredménye a 3.3.4. ábrán látható [87]. A mérési tartományon belül a fotoakusztikus jel és a metán koncentrációja közötti lineáris kapcsolat jól megfigyelhető ($R=0,98$).



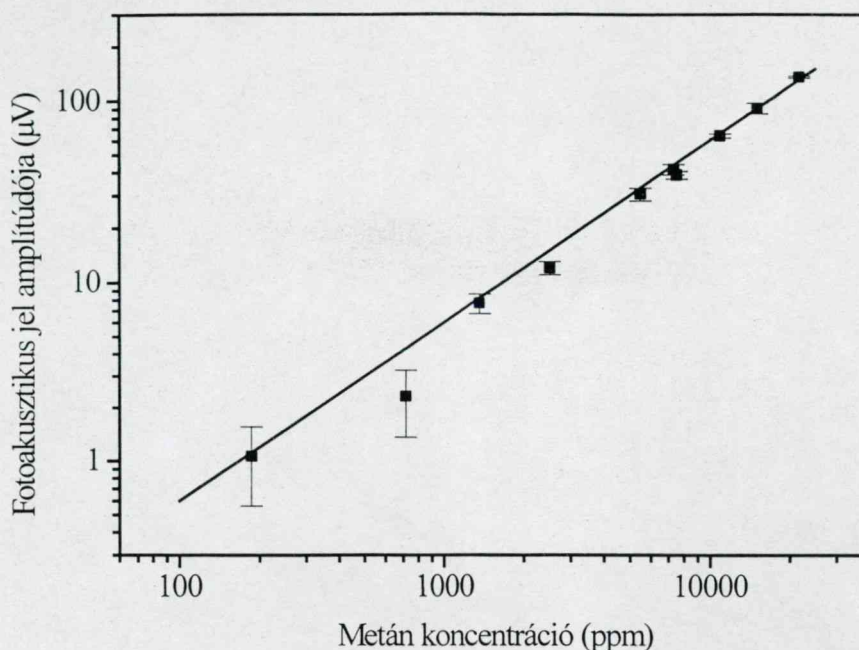
3.3.4 ábra.

A fotoakusztikus jel metán koncentrációtól való függése rövid Raman kamrás, a kamra ablakáról visszaszórt Stokes-i sugárzással erősített elrendezés esetén.

Alacsony metán koncentrációk kimutatása az összeállítással nem történt, azonban a fenti mérési pontokból 200 ppm elméleti kimutathatósági határ következik 2:1 jel/zaj arány esetén. A Stokes-i nyaláb impulzusenergiája ebben az összeállításban $\sim 650 \mu\text{J}$ volt.

Rövid Raman kamra, dielektrikus tükörről visszacsatolt Stokes-i sugárzással erősített gerjesztés esetén

Az egyetlen lézert alkalmazó fotoakusztikus spektroszkópia alkalmazhatósága szempontjából – méretéből és konverziós hatásfokából adódóan – ez az összeállítás rendelkezett a leghatékosabb tulajdonságokkal. A Stokes-i nyaláb impulzusenergiája ebben az esetben $\sim 2 \text{ mJ}$ volt.



3.3.5 ábra.

Fotoakusztikus jel kalibrációs görbéje. Dielektrikus tükörrel visszacsatolt indukált Raman gerjesztés esetén.

A fotoakusztikus jel kalibrációs görbáját a 3.3.5. ábra mutatja, mely esetben a méréssel kimutatható legkisebb metán koncentráció ~ 180 ppm volt, 2:1 jel/zaj viszony mellett. Az adatpontokra illeszkedő ($R=0,998$) egyenes meredeksége $6.0 \cdot 10^{-3} \mu\text{V/ppm}$ volt. Az adatpontok ábrázolásánál az akusztikus háttér levonásra került. A relatíve magas háttér ($0,5 \mu\text{V}$) eredete a nitrogén háttérgázban létrejövő, annak Raman aktivitásából adódó fotoakusztikus jelre vezethető vissza.

Az elrendezés más, jelentős Raman hatáskeresztmetszettel rendelkező gáz kimutatására is egyszerűen alkalmassá tehető, pusztán a Raman erősítő kamra ezen gázzal való feltöltésével és a dielektrikus tükrök esetleges cseréjével.

A fentieket összefoglalva:

6. Metán fotoakusztikus Raman kimutatását végeztem el különböző, egyetlen lézert alkalmazó, indukált Raman szóráson alapuló lézerrendszerekkel. Az eredmények alapján megállapítható, hogy a fenti módszer alkalmas metán kis (~ 100 ppm) koncentrációban való kimutatására. Gyakorlati alkalmazás céljára (pl. metán, hidrogén kimutatása) az elrendezést továbbfejleszthetőnek ítélem, melynek alapját annak mérete, komponenseinek egyszerűsége, több gázkomponens kimutathatóságának lehetősége jelenti.

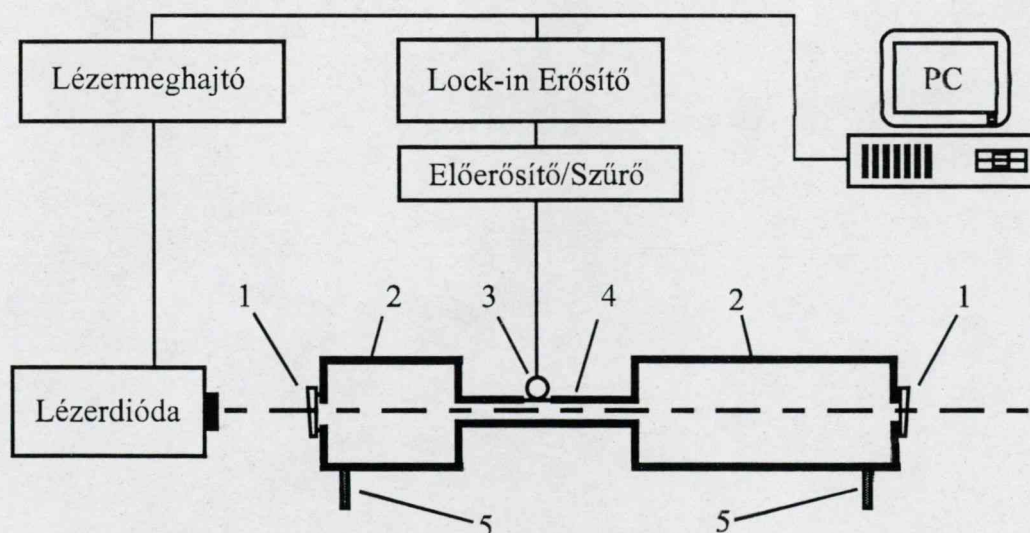
3.3.3. Fotoakusztikus gázkimutatás elosztott visszacsatolású diódalézerek alkalmazásával

A 2.1. fejezetben részletesen ismertettem az elosztott visszacsatolású lézerdiódák (EVL) gázdetektáló rendszerekben való alkalmazásainak kedvező tulajdonságait. Az alábbiakban két, különböző hullámhosszon működő, hangolható EVL fotoakusztikus mérőrendszerekben való alkalmazásának eredményeit mutatom be.

Metán kimutathatósága $1,65\mu\text{m}$ -en működő elosztott visszacsatolású lézerdiódát tartalmazó gázdetektorral

A fenti hullámhosszon már számos abszorpciós technikát alkalmazó mérés történt, azonban fotoakusztikus technikával való gázkimutatás a metán közeli infravörös spektrumának legnagyobb abszorpcióval rendelkező vibrációs-kombinációs sávján még váratott magára. Így rendkívül ígéretes feladatnak bizonyult a metán e vibrációs felharmonikusának hullámhosszán fotoakusztikus technikával való kimutathatóságának vizsgálata.

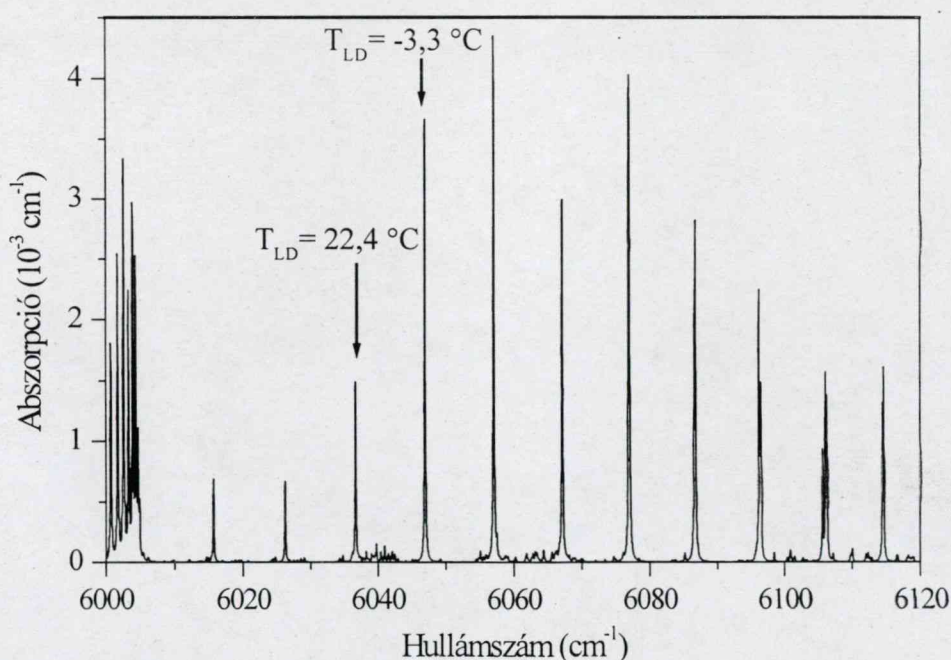
A kísérleti elrendezés a 3.3.6. ábrán látható [97]. Az összeállítás mérete jelentősen kisebb, mint az eddig tárgyalt és a későbbiekben bemutatásra kerülő rendszereké, az elosztott visszacsatolású lézerdióda és a hozzá illeszkedő mikroszkóp lencse együttes mérete pedig a fotoakusztikus kamrától is kisebb.



3.3.6 ábra.

A metán 1650 nm -es hullámhosszon való kimutatásánál alkalmazott elrendezés vázlata. 1. ékes kvarc ablakok, 2. akusztikus szűrő térfogatok, 3. mikrofon, 4. akusztikus rezonátor, 5. gázbevezetések.

A gerjesztő fényforrás egy, a kereskedelmi forgalomban kapható InGaAsP elosztott visszacsatolású dióda (Sensors Unlimited Inc.) volt, melynek hullámhossza $1,65\text{ }\mu\text{m}$ (0°C -on, 50 mA), teljesítménye 5 mW volt. A lézerdióda kis zajú áramát, továbbá hőmérsékletének Peltier elemeken keresztül való stabilizálását egy Melles Griot tápegység (DLD103) szolgáltatta. A lézerdióda áramát jelgenerátor (Philips PM5138) modulálta az akusztikus rezonátor első longitudinális rezonanciafrekvenciáján (1600 Hz - 1700 Hz). Bizonyos elosztott visszacsatolású lézerdiódák jellemzője, hogy egyes működési tartományain (hőmérséklet, áram) az oldalmódusok elnyomása leromlik. Mivel több módus jelenléte a fotoakusztikus mérések pontosságát is befolyásolja, ezért a lézerdióda hatásos emissziós spektruma ezért egy $0,35\text{ m}$ -es spektrométerrel és egy 10 GHz szabad spektrális tartományú Fabry–Perot spektrum analízátorral (Melles Griot) lett ellenőrizve. Ugyanezen spektrum analízátort alkalmaztam továbbá a lézerdiódának a metán abszorpciós hullámhosszai környékén esetlegesen előforduló módusugrásainak vizsgálatára is. A vizsgálatok alapján megállapítottam, hogy a dióda $0 - 7\text{ mW}$ teljesítmény- és -4°C -tól $+24^\circ\text{C}$ -ig terjedő hőmérséklettartományon egymódusú, módusugrás mentesen működött.

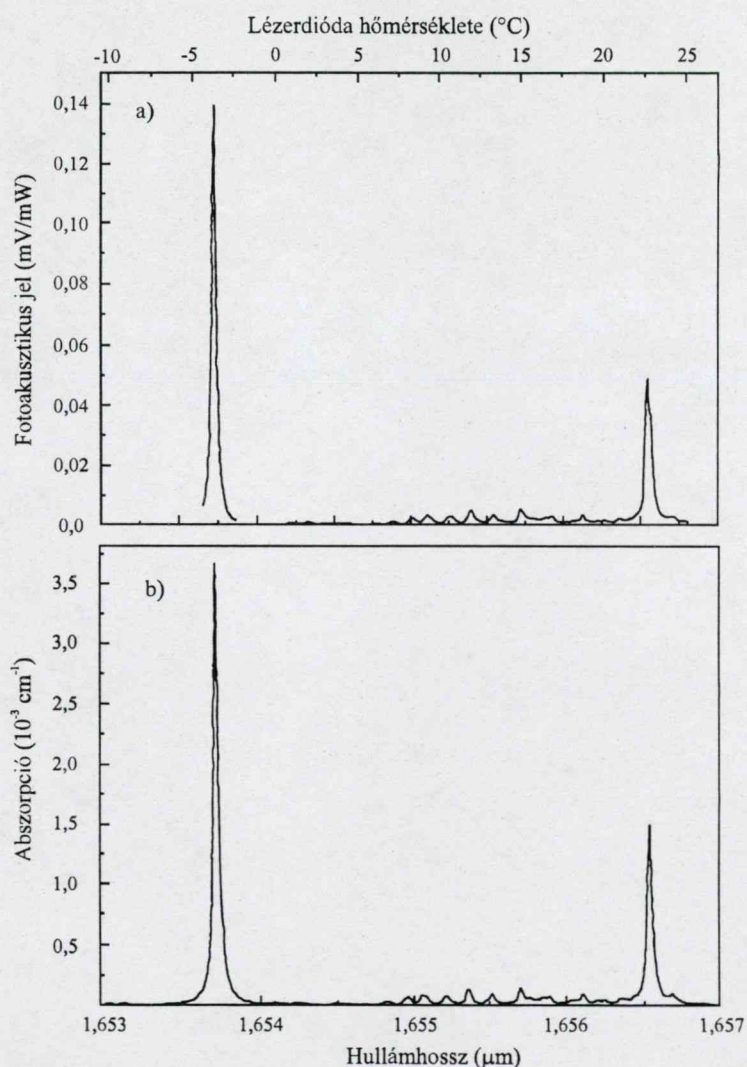


3.3.7 ábra.

A metán adatbázis alapján [35] modellezett abszorpciós spektruma $1,65\text{ }\mu\text{m}$ közelében. A két nyíllal jelzett vonal az elosztott visszacsatolású lézerdióda hangolási tartományába eső két csúcsot, és a hozzájuk tartozó lézerdióda hőmérsékleteket jelöli.

A fotoakusztikus kamra a 2.3. fejezetben ismertetett zárt kamrához hasonló elrendezésű, ám méreteiben attól eltérő volt. Akusztikus rezonátorát egy 97 mm hosszú, 6 mm átmérőjű rozsdamentes cső alkotta. A rozsdamentes kamra belső felületét Teflon betétek takarták a fali adszorpció csökkentése céljából. A mérő mikrofon (Sennheiser K-4-211-4, érzékenység 38 mV/PA) jelét egy sávszűrő, előerősítő fokozat és egy lock-in fázisérzékeny erősítő után személyi számítógép mintavételezte és rögzítette. A kamra jósági tényezője (Q faktor) az 1700 Hz körüli longitudinális rezonanciafrekvencián 42 volt.

Az EV lézerdióda normál hőmérséklet-szabályzóval elérhető tartományában ($\sim 5^\circ\text{C} - 30^\circ\text{C}$) a metán $2\nu_3$ vibrációs felhangsávjához tartozó két, 10^{-3} cm^{-1} -nél nagyobb abszorpcióval rendelkező vonala (R(2), R(3)) található (3.3.7 ábra).

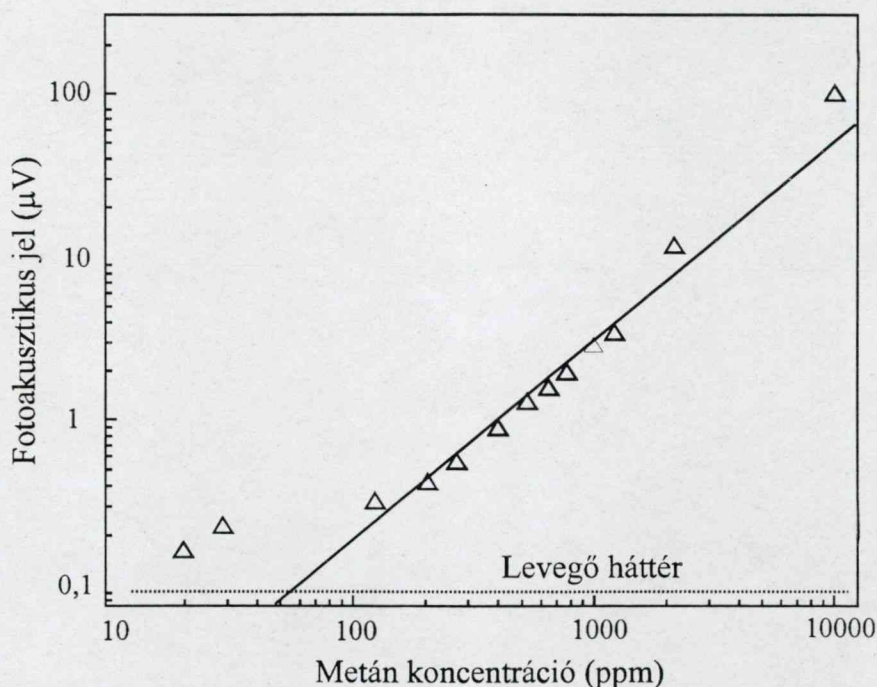


3.3.8 ábra.

a) Metán fotoakusztikus és b) modellezett abszorpciós spektruma a lézerdióda hangolási tartományában.

A lézerdíóda teljesítménye a hőmérsékletével folyamatosan változik, így a fotoakusztikus jel teljesítményre való normalizálása szükséges a hangolási tartományában. Ebből kifolyólag, a 3.3.8. a) ábrán látható fotoakusztikus spektrum 0,7 mW teljesítményre lett normalizálva. A fotoakusztikus méréseket a nagyobb abszorpciójú vonal hullámhosszán (1,654 μm) végeztem. A dióda viszonylag nagy hullámhossz/áram hangolási tényezője folytán tisztán amplitúdómoduláció nem volt elérhető, a kísérleti körülmények között azonban jó közelítéssel annak volt tekinthető. A fotoakusztikus mérések a lézerdíóda élettartamát még jelentősen nem befolyásoló teljesítménye mellett (max. 1,2 mW) történtek.

Az egyes metán gáz koncentrációkat tömegáramlás-szabályzókkal állítottam elő, gyárilag kalibrált koncentrációjú 1,04 tf% (térfogat %) metánból (Messer Griesheim, tisztaság 99.99 %) és szintetikus levegőből. A méréseket állandó (0,3 l/min) sebességű gázáramlás mellett végeztem.



3.3.9 ábra.

A fotoakusztikus jel kalibrációja a metán koncentrációjához.

Az egyes metán koncentrációkhoz tartozó fotoakusztikus jel értékét a mért rezonancia görbére illesztett Lorentz függvény maximuma szolgáltatta. Ezzel a módszerrel sikerült kiküszöbölni a kamra hőmérséklet-, illetve metán koncentrációváltozással összefüggő rezonanciafrekvencia elhangolódását. A fotoakusztikus jel – metán koncentrációtól való függését a 3.3.9 ábra mutatja. A grafikonból kitűnik, hogy a metán koncentráció és a fotoakusztikus jel közötti lineáris összefüggés egészen 120 ppm metán koncentrációig fennáll, e

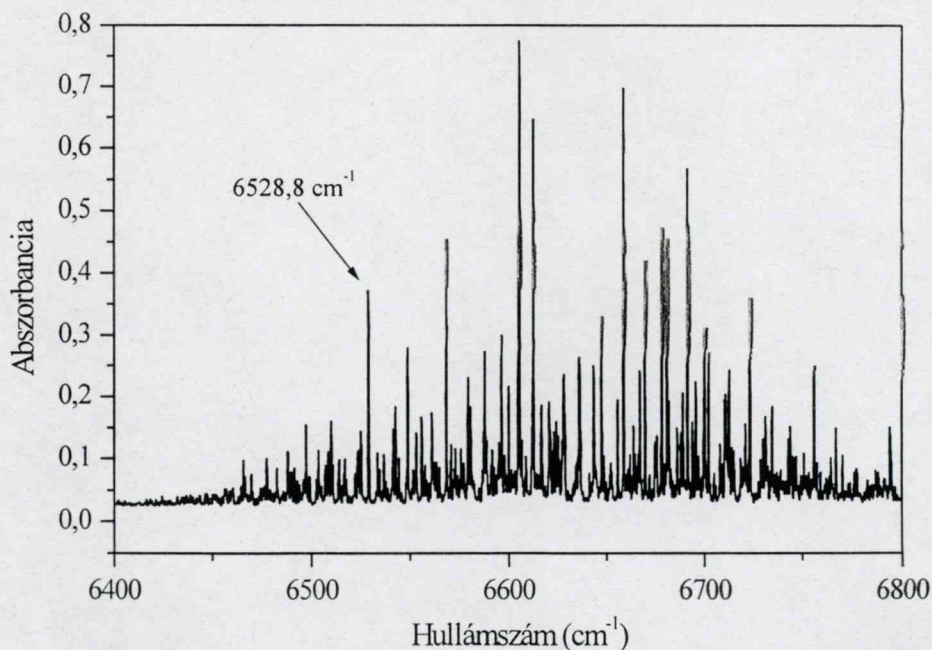
koncentráció alatt azonban beleolvad a 0,1 μV -os háttérzajba. Az egységnyi jel/zaj viszonyhoz 60 ppm koncentráció tartozik, az illetett egyenesből következően.

Ammónia kimutathatósága differenciális fotoakusztikus kamra alkalmazásával

A közeli infravörös tartományon metán mellett ammónia rendelkezik jelentős abszorpciós vibrációs kombinációs sávval. Az ammónia fotoakusztikus kimutatására használt elrendezés és a kísérleteink eredményeit a [98] dolgozatunk alapján ismertetem.

A differenciális fotoakusztikus kamra (lásd 3.2.1. fejezet) mikrofonok jelét egy előerősítő fokozat és lock-in fázisérzékeny erősítőt (Ithaco 3961) követően, egy személyi számítógép rögzítette. A kamra háttérzaja 175 nV volt, vagyis háromszor kisebb volt, mint a metándetektálásnál alkalmazott kamra esetében.

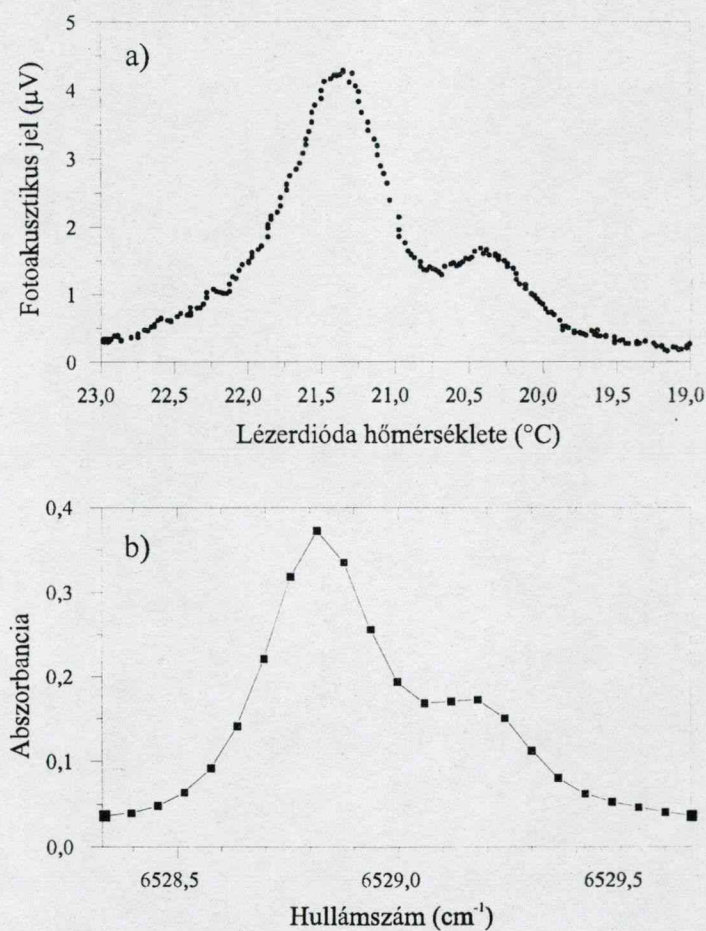
Az elrendezésben egy 1,53 μm középponti hullámhosszon működő, 5 mW tipikus fénytéljesítményt szolgáltató elosztott visszacsatolású lézerdiódát (Mitsubishi) alkalmaztam. A dióda hullámhosszának hangolását hőmérsékletének változtatásával értem el az előző fejezetben ismertetett hőmérsékletszabályzó/áramgenerátor tápegység segítségével.



3.3.10 ábra.

Ammónia $\nu_2 + \nu_3$ vibrációs kombinációs sávjának spektruma Fourier transzformációs infravörös spektroszkópiával (FTIR) technikával rögzítve.

A lézerdióda keskeny hangolási tartományába a metán v_2+v_3 vibrációs kombinációs sávjának csak néhány abszorpciós vonala esett (3.3.10. ábra). Ezért a nagyobb érzékenység elérése érdekében a tartomány legnagyobb abszorpciójú vonalát választottam ki a fotoakusztikus mérések céljára. Az abszorpciós vonal profilja Fourier transzformációs infravörös spektroszkópiával (FTIR) lett rögzítve (felbontás $0,11\text{ cm}^{-1}$). A 3.3.11. ábrán a fotoakusztikus és az FTIR technikával felvett vonalprofil látható. A lézerdióda kis hullámhossz-hőmérséklet érzékenységének köszönhetően rendkívül jó felbontásra ($\sim 0,01\text{ cm}^{-1}$) képes. A két ábra összevetéséből látható, hogy a fotoakusztikus spektroszkópiával felvett vonalprofil nem mutat vonalkiszélesedést, ami a lézerdióda egymódusú működésére utal.

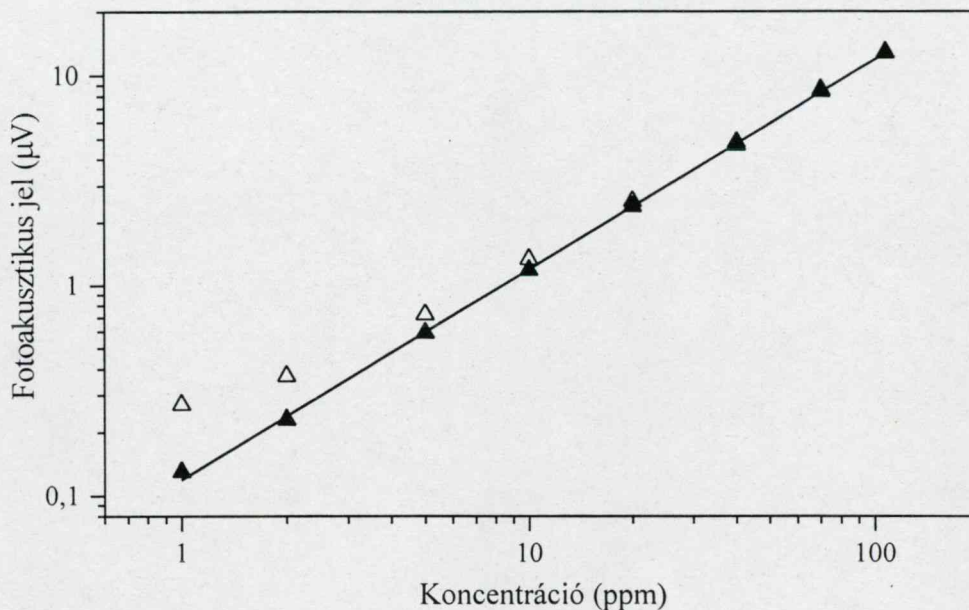


3.3.11 ábra.

Ammónia abszorpciós vonaprofilja a fotoakusztikus mérés hullámhosszán. A felső a) jelű ábra a vonal fotoakusztikus az alsó, b) jelű FTIR módszerrel lett megmérve.

A fotoakusztikus jel ammónia koncentrációtól való függésének méréséhez szükséges gázkeverékeket a fentebb említett tömegáramlás-mérőkkel állítottam elő, gyári ammónia-mesterséges levegő (107 ppm) és tiszta mesterséges levegő keverésével. A kalibrációs görbe a 3.3.12. ábrán látható. Az üres háromszögek a háttér levonása nélküli mérései, míg a teltek az

állandó háttér (175 nV) levonását követően maradt értékeket jelölik. Az ábra alapján a fotoakusztikus jel ammónia koncentrációjától való függése elfogadhatóan lineáris ($R=1$) a 1-100 ppm tartományon, melyhez tartzó egyenes meredeksége $0,118\mu\text{V/ppm}$.



3.3.12 ábra.

Fotóakusztikus jel ammónia koncentrációtól való függése.

Megjegyzésként, a fentebb ismertetett elosztott visszacsatolású lézerekkel végzett fotoakusztikus mérések esetén elért kimutathatósági határ, mind a metán mind az ammónia esetében, elmarad más (pl. CO_2) lézerekkel kapott eredmények mögött. A kisebb érzékenység a félvezető lézerekkel elérhető abszorpciós sávok kisebb abszorpciójából, továbbá a dióda lézerek jelentősen kisebb fénytelsítményéből ered.

Összefoglalásként:

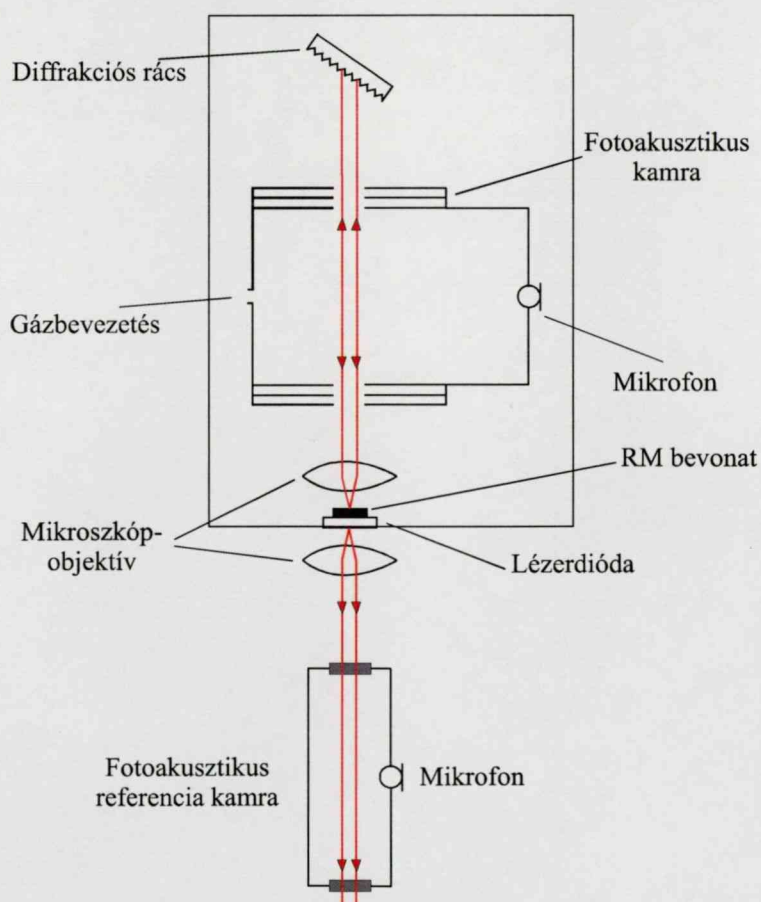
7. Elosztott visszacsatolású diódalézereket alkalmaztam metán és ammónia kis koncentrációban történő fotoakusztikus detektálására. A vizsgálatok eredményei alapján megállapítható, hogy az EVL-eket alkalmazó fotoakusztikus detektorrendszerek rendkívül nagy spektrális felbontóképességgel rendelkeznek, mely lehetővé teszi a kiválasztott gázkomponens szelektív kimutatását. Az EVL-eket alkalmazó fotoakusztikus gázérzékelők alkalmazhatóságának korlátját a lézerdiodák alacsony teljesítményétől származó, – a legérzékenyebb technikákkal összevetve – viszonylag magasabb kimutathatósági határ jelenti.

3.3.4. Lézerrezonátoron belül vízgőz fotoakusztikus kimutatása 1125 nm-es középponti hullámhosszon, referencia kamra alkalmazásának vizsgálata

A közeli infravörös tartományon működő diódalézerek tipikus hátránya az infravörös gázlézerekkel szemben (CO, CO₂, HeNe) kis fénytelsítményük (mW). Amint azt a 2.2. fejezetben ismertettem, a fotoakusztikus jel növelésének és így a gázkimutatás alsó határa csökkentésének egyik lehetséges módja a lézerrezonátoron belüli detektálás.

Az alábbiakban a [99] dolgozatunk alapján tekintem át a lézerrezonátoron belüli fotoakusztikus gázdetektálás alkalmazásának eredményeinket.

A kísérleti összeállítás vázlata a 3.3.13. ábrán látható. A gerjesztő forrás egy kétsatornás, eltemetett többrétegű InP/InGaAsP, egyik oldalán antireflexiós bevonattal ellátott Fabry–Perot típusú lézerdióda volt, 5-7 mW teljesítménnyel.



3.3.13 ábra.

Rezonátoron belüli fotoakusztikus vízgőz kimutatásra alkalmazott kísérleti elrendezés.

A lézerdiódát és a külső rezonátoros elrendezést a Műszaki Fizikai Intézet¹⁶ Dr. Serényi Miklós által vezetett kutatócsoportja készítette, illetve állította össze és bocsátotta rendelkezésünkre. A lézerdióda középponti hullámhossza 1125 nm volt, tipikusan 30 nm széles hangolhatósági tartománnyal.

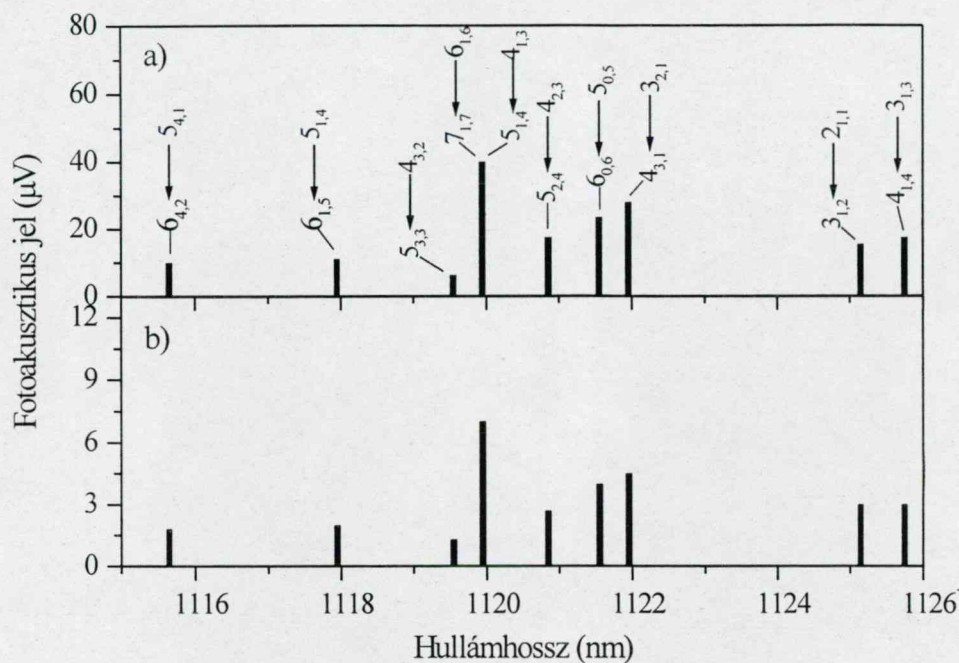
A lézerdiódából kilépő lézernyalábot egy 0,35 numerikus apertúrájú mikroszkóp objektív párhuzamosította. Littrow elrendezésből adódóan a $\sim 0,5$ m távolságra lévő 600 vonal/mm-es optikai rácson (3.3.13 ábra) az első rendben elhajló nyaláb önmagába verődött vissza. A rezonátor hullámhosszának hangolása a rács forgatásával, kézzel történt. A hangolás egyenetlensége folytán minden egyes pozícióban szükség volt a lézer hullámhosszának pontos meghatározására. Ennek érdekében a lézerdióda bevonat nélküli oldalán kilépő nyaláb egy spektrográf belépő részére esett (PGS-2 Carl Zeiss, Jena, 3m), mely hullámhosszfelbontása 0,1 nm volt. A lézer hangolhatósági tartományán belül két módusú állapotot és módusugrásokat is megfigyeltünk. Ezek az effektusok a rezonátor széles passzív sáv szélességének és a folytonos hangolhatósági feltételektől eltérő geometriai elrendezésnek tulajdonítható.

A kísérletek során tapasztaltuk, hogy a vízgőz abszorpciós vonalainak maximumainál, az addig egymódusú lézer tipikusan két módusú állapotban működött. E megváltozott működés a rezonátorban lévő laboratóriumi levegő nedvességtartalmának – megnövekedett rezonátorveszteség – hatásával magyarázható. A lézernek a vízgőz abszorpciós maximumoknál bekövetkező kétmódusú működéséből kifolyólag a mért fotoakusztikus jelerősség egy nagyságrenddel elmaradt a számított értéktől.

Fotoakusztikus mérésekre a 2.3. fejezetben részletesen ismertetett nyitott fotoakusztikus kamrát, elektrét mikrofont és mikrofon előerősítőt alkalmaztam. Referencia kamraként orgonasíp típusú kamrát használtam (lásd 2.3. fejezet), melynek második longitudinális módusa közel megegyezett a mérőkamra – lézer modulációs frekvenciájának választott – második azimutális módusával. A referencia kamra jósága kicsi volt (~ 20), így a mérőkamra rezonanciafrekvenciájának esetleges változása a referencia fotoakusztikus jelet nem befolyásolta. A mérések idején nem állt rendelkezésünkre digitális mintavételező és jelfeldolgozó számítógépes összeállítás, ezért a fotoakusztikus jel mérése hagyományos, lock-in technikával történt.

¹⁶ Ma Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutató Intézet.

A lézer vízgőz abszorpciós maximumára való hangolása a fotoakusztikus kamra jelének segítségével történt. A referencia és a mérő fotoakusztikus kamra közel megegyező vízgőztartalmú laboratóriumi levegőt illetve szintetikus levegőt tartalmazott.



3.3.14 ábra.

Vízgőz fotoakusztikus spektruma a lézer hangolási tartományában. Felső ábra a mérő kamrából az alsó a referencia kamrából származó jelet mutatja.

A 3.3.14. ábrán a vízgőz $v_1+v_2+v_3$ vibrációs kombinációs sáv méréssel meghatározott spektrumrészlete látható. A mérő és a referencia kamra jele alapján rögzített spektrumokat tekintve az abszorpciós vonalak helye és relatív intenzitása elég jó egyezést mutatott. Jelentős eltérés volt tapasztalható azonban a fotoakusztikus spektrumok és a Hitran adatbázis alapján modellezett abszorpciós spektrum között. A különbség magyarázata a fentebb említett, abszorpciós vonalak maximumai környékén jelentkező kétmódusú lézerműködésben keresendő. A lézer hullámhosszát az abszorpciós vonal maximuma felé hangolva ugyanis a fotoakusztikus jel az adott hullámhossznak megfelelő abszorpcióval együtt növekszik, azonban amint a lézerezonátorban lévő vízgőz okozta rezonátorveszteségek jelentőssé válnak, a rezonátor – passzív sáv szélességének határai közelében – kétmódusú állapotot vesz fel. A két különböző kamrával rögzített spektrum közötti hasonlósága is ezt a feltevést igazolja.

Referencia kamra alkalmazása

A fotoakusztikus jel linearitásából következik, hogy referencia kamra alkalmazásával referencia mintakonzentrációjú gázok mérőkamrába juttatása nélkül is lehetővé válik abszolút koncentráció meghatározása. A kamrák azonos vízgőz koncentrációjú mesterséges levegővel való összemérése után ugyanis a két kamra fotoakusztikus jelének arányából közvetlenül, – és hullámhossztól függetlenül – adódik a mérő kamrában levő ismeretlen vízgőztartalmú levegő abszolút koncentrációja. Ezt a mérési elvet igazolta, hogy a két kamrában mért fotoakusztikus jel aránya 5%-on belül megegyezett az egyes abszorpciós vonalakat tekintve. Az előző tárgyalás már előre vetítette a referencia kamra alkalmazásának egyik további eredményét: a lézer többmódusú működése esetén is az egyes kamrákban a különböző abszorpciós vonalakon mért fotoakusztikus jel aránya megegyezik.

A referencia fotoakusztikus kamra további előnye alacsony koncentrációk esetén mutatkozik meg. A lézer hullámhosszának abszorpciós maximumra való hangolása – a kis fotoakusztikus jelből következően – igen nehézkes lenne abszolút hullámhosszmérés nélkül. A referencia kamrában azonban megfelelően nagy koncentrációjú mérendő gáz tölthető, így az ebből a kamrában detektált fotoakusztikus jel elegendő intenzitású a lézer hullámhosszának pontos beállításához.

Kevert, abszorpciós sávjukban átfedő gázok esetén a mérendő komponens vonalainak kiválasztása, a gázdetektálás szelektivitása kulcsfontosságú a gyakorlati alkalmazásoknál. Mivel a referencia kamra csak a mérendő és a semleges gázt tartalmazza, így a kamrából jövő fotoakusztikus jel segítségével a mérendő gáz abszorpciós vonalai egyértelműen kiválaszthatók. Sőt, több referencia kamra használatával az egyes komponensek koncentrációja külön-külön is meghatározhatóvá válik.

A különböző mérések kezdetekor, hosszabb vizsgálatok során a mérőrendszer optikai beállítása optimalizálásra szorulhat. A beavatkozás egyértelmű szükségességét jelzi, ha a referencia kamrából származó fotoakusztikus jel egy bizonyos, előre kimért érték alá süllyed. Ez további erőssége a referencia kamra alkalmazásának.

A vízgőz kimutatás érzékenysége

A lézer hangolási tartományán belül a vízgőz abszorpciós együtthatójának értéke tipikusan $\alpha = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ [35] 1%-os vízgőztartalom esetén. Modellszámítás (PA Designer) és ugyanezen fotoakusztikus kamrával végzett mérések alapján [67], a fotoakusztikus jel nagyságára $33 \mu\text{V}$ -ot ($4 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$) kaptunk. A mikrofon érzékenységét figyelembe véve a fotoakusztikus jel lock-in

fázisérzékeny erősítőn mért értékére a számítás azonban $600\text{ }\mu\text{V}$ -ot ad. A mért érték, ahogy az előzőekből látszik, egy nagyságrenddel elmaradt az elméletileg számítottól. Az eltérés oka a fentebb említett, abszorpciós vonalak maximumainál megjelenő kétmódusú állapotban keresendő.

A mérőrendszer érzékenységeinek számításához a fotoakusztikus háttérzaj és a kb. 1 %-os vízgőz koncentrációnál mért jel arányát használtam, mely 10 ppm-et eredményezett. Ez a kimutathatósági határ első látásra igen vonzónak tűnhet, azonban a lézerrendszer bizonytalan, rossz hangolhatósága a mérőrendszer gyakorlati alkalmazását nagymértékben korlátozza.

A fentieket összefoglalva megállapítom:

8. Külső rezonátoros diódalézer rezonátorán belüli fotoakusztikus vízgőz kimutatást vizsgáltam. A detektorrendszerrel elérhető érzékenység számított értéke 10 ppm, ami széleskörű alkalmazásokat tesz lehetővé. Fotoakusztikus referenciakamrát alkalmazva sikerült kiküszöbölnöm a fotoakusztikus jel lézer intenzitás-, illetve hullámhosszváltozásából adódó bizonytalanságát.

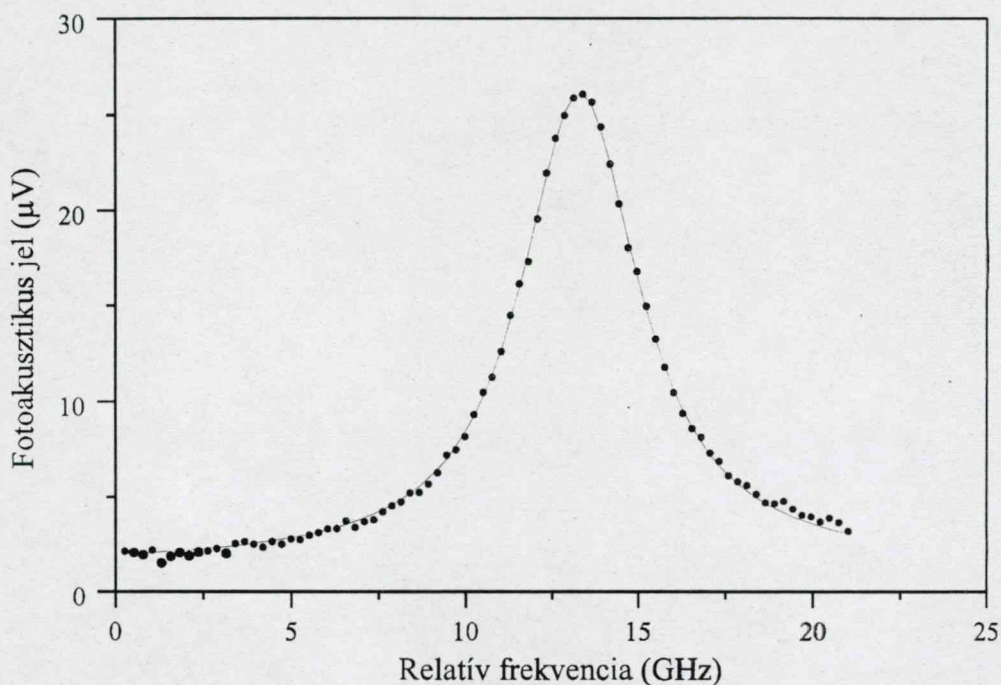
3.3.5. Vízgőz kimutatása saját fejlesztésű külsőrezonátoros diódalézerrel 860nm-es hullámhosszon

A 2.2. fejezetben megfogalmazott célkitűzésemnek megfelelően alábbiakban a 860nm-en működő (3.1.2. fejezet), Littman elrendezésű dióda lézert alkalmazó fotoakusztikus gázdetektáló rendszer vizsgálatának eredményeit mutatom be.

A vizsgálni kívánt gáz megválasztása igen körültekintő megközelítést igényelt: figyelembe vettem számos gáz közeli infravörös tartományban lévő abszorpciós sávjának erősségét (abszorpciós együttható), lézerdiódák beszerezhetőségét ezen sávokra, továbbá a választott gázok kimutatására alkalmas más módszerek szelektivitását, érzékenységét. Mindezek alapján a vízgőz ppm koncentrációban való kimutatása bizonyult a legígéretesebb feladatnak. A vízgőznek ugyanis jelentős abszorpciójú kombinációs sávjai találhatók (3.3. táblázat) a szobahőmérsékleten működő lézerdiódák hullámhossztartományában, továbbá más típusú, szelektív, ipari körülmények között is „on-line” működő vízgőz kimutatásra szolgáló berendezésről nem volt fellelhető tudomásunk.

A vízgőzkimutatásra kifejlesztett fotoakusztikus mérésre szolgáló rendszer blokkdiagramja 3.3.15. ábrán látható. A lézer hullámhosszának hangolásra, intenzitásának modulálására és a fotoakusztikus jel szinkronizált mintavételezésére, feldolgozására számítógépes mérésvezérlést alkalmaztam (3.2.2. fejezet).

A fotoakusztikus mérésekhez a vízgőz adott koncentrációjú előállítását nagy tisztaságú mesterséges levegő (99.999 %) és annak 2 %-os vízgőzt tartalmazó keverékével állítottuk elő. A lézer hangolási tartományában a vízgőz számos abszorpciós vonala megtalálható (3.1.9 ábra), melyek közül a legnagyobb abszorpciójú látható a 3.3.16. ábrán. A Lorentz vonalprofil illesztéssel kapott félmaximum szélességre 4,185 GHz adódott.



3.3.16 ábra.

Vízgőz (211-000) vibrációs felhangjának, 71,7<-81,8 rotációs átmenetéhez tartozó abszorpciós vonal. A fotoakusztikus detektálással mért értékeket pontok, a Lorentz vonalprofillal illesztett görbét folytonos vonal jelöli.

A fenti ábra 1 % vízgőztartalmú levegő esetén mutatja az abszorpciós vonal fotoakusztikus spektrumát, mely maximumának értéke az akusztikus háttér levonása után 24,76 µV. Az akusztikus háttér eredete a lézernyaláb egy részének az akusztikus rezonátor belső falán való elnyelődésével magyarázható. Felhasználva a spektroszkópiai adatbázisban a vízgőz e hullámhossztartományra vonatkozó tipikus abszorpciós értékét, továbbá a lézer teljesítményét (10 mW), a kamrakonstans értékét (4000 Pa cm/W) és a mikrofon érzékenységet a fotoakusztikus jel (1) összefüggés alapján számított értékére 18 µV adódik. Összehasonlítva e

számított és a fenti mért értéket megállapítható a két adat jó egyezése, mely a fotoakusztikus rendszer közel optimális, jelvesztesség mentes beállítását jelenti.

Meghatározható továbbá a detektorrendszerrel elérhető legkisebb koncentrációra/abszorpcióra vonatkozó kimutathatósági határ. A 3.3.16. ábrán látható abszorpciós vonal Lorentz illesztése során a maximum érték szórásának értéke $0,18 \mu\text{V}$, mely tekinthető egyben az akusztikus jel bizonytalanságának, zajának is. A jel/zaj viszony ily módon meghatározott aránya ~ 100 , mely alapján a külső rezonátoros rendszerrel kimutatható legkisebb abszorpció együttható értéke $\sim 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$, ami 100 ppm koncentrációnak felel meg.

A fenti összeállítás vízgőz fotoakusztikus detektálásán kívül metán gáz kimutatására is alkalmazhatónak bizonyult.

A jelen fejezet eredményeit összefoglalva:

9. 860 nm közelében működő külső rezonátoros dióda lézert alkalmaztam vízgőz fotoakusztikus kimutatására. A számítógépes mérésvezérléssel működő rendszert és szinkronizált mintavételi technikát alkalmazó összeállítással elért legkisebb, számított kimutathatósági határ 100 ppm koncentrációjú vízgőznek felelt meg. A diódalézer mérete, hangolhatósági tartománya, kezelhetősége és a rendszerrel elért kimutathatósági határ értékéből adódóan az elrendezés egy alkalmasan választott hullámhosszúságú lézer¹⁷ esetén továbbfejleszthető gyakorlati alkalmazás céljára.

3.3.6. Automatizált vízgőzdetektáló rendszer fejlesztése gyakorlati alkalmazás céljára

Az előző fejezetekben bemutatott elrendezések tanulmányozása során kapott eredményeket összehasonlítva megállapítható, hogy ezen összeállítások közül a 3.3.5. fejezetben ismertetett saját fejlesztésű külsőrezonátoros diódalézert tartalmazó elrendezés rendelkezik a legelőnyösebb tulajdonságokkal egy ipari környezetben is alkalmazható fotoakusztikus

¹⁷ A vízgőz 3.3. táblázat alapján 1125nm, illetve 1372nm középponti hullámhosszúságú sávjaival átfedő.

gáزدetektor rendszer kifejlesztéséhez. Az alábbiakban ezért ezen rendszer továbbfejlesztésével kapcsolatos eredményeimet ismertetem ([90], [91], [93]).

A vízgőz gázokban való meghatározására számos, különböző elven működő mérőeszköz található: elektrokémiai, kerámia kapacitásváltozásán alapuló, abszorpciós, sőt, szélessávú fényforrást és sávszűrőt alkalmazó fotoakusztikus is. Kimutathatósági határaik akár a sub-ppm koncentrációs tartományt is elérhetik. Általános jellemzőjük azonban, hogy szelektivitásuk igen korlátozott, bizonyos, zavaró gázkomponensek mellett nem használhatóak. Az egymódusú, folyamatosan hangolható hullámhosszú lézerek alkalmazásakor a gázkeverék abszorpciós spektrumában egyértelműen azonosíthatók¹⁸ a mérni kívánt gázkomponens abszorpciós vonalai, továbbá az abszorpciós vonal maximumára való hangolással az elérhető legérzékenyebb kimutatás is biztosítható.

Fotoakusztikus spektroszkópia gyakorlati alkalmazására számos példa akad, amint azt a 2.4. fejezetben bemutattam, azonban külső rezonátoros diódalézerek alkalmazására ezen rendszerekben mindez ideig nem került sor. Ennek számos oka közül elegendő talán csak a megfelelő érzékenység eléréséhez szükséges hullámhosszú és teljesítményű lézerdiódák elérhetőségét, illetve az optikai rezonátor stabilitásának fenntartási nehézségeit említeni. A feladat megoldásának ezért alapvető feltétele volt a speciális lézerdiódához való hozzáférés és a külső rezonátoros dióda lézerek fejlesztése, használata során szerzett ismeretek felhasználása.

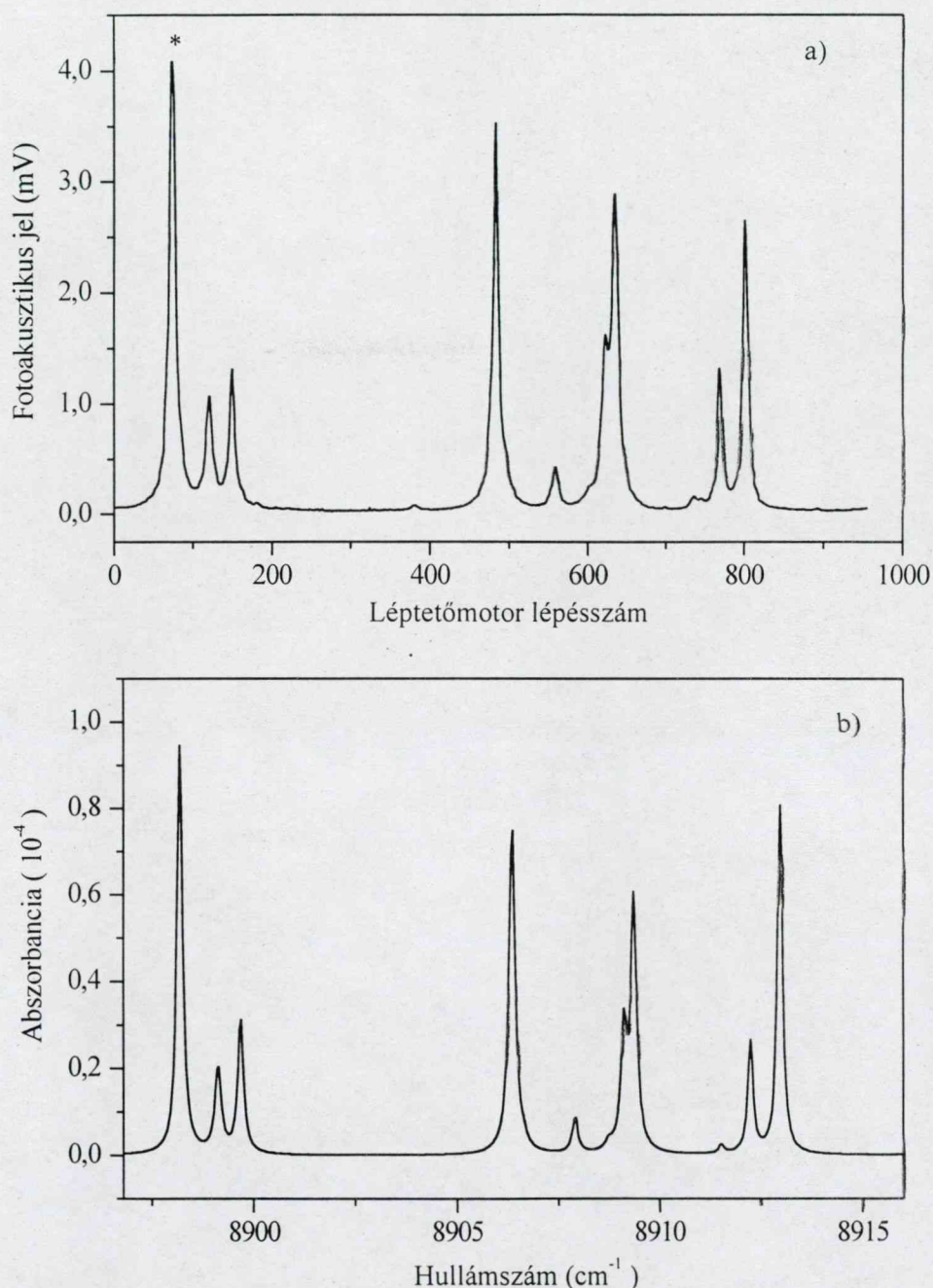
A detektorrendszer főbb komponenseinek tárgyalására a korábbi fejezetekben már sor került, így:

- a fotoakusztikus kamra a 2.3. fejezetbeli zárt kamra
- a saját fejlesztésű, 1125 nm középponti hullámhosszú külső rezonátoros dióda lézert a 3.1.2. fejezet,
- az elektronikai kiszolgáló és jelfeldolgozó rendszer ismertetését pedig a 3.2.2. fejezet tartalmazza.

A rendszer tervezésekor szem előtt tartva annak egyszerű kivitelét és robusztusságát, a lézerrezonátor, fotoakusztikus kamrák és a hullámhosszhangoló rendszer egy 10 mm vastag acéllapon kerültek rögzítésre a 19” szélességű fém házban (3.3.17. ábra).

¹⁸ A spektrumvonalak átfedésének elkerülése az alkalmazott lézerdióda középponti hullámhosszának és hangolási tartományának megválasztásával biztosítható. Az abszorpciós vonalak azonosítása előkísérletek, adatbázis alapján történhet.

hullámhossza és a léptetőmotor lépései közötti lineáris a kapcsolat és a lézer sávszélessége nem járult hozzá az abszorpciós vonalak kiszélesedéséhez, vagyis az a nyomáskiszélesedés alatt maradt.



3.3.18 ábra.

Vízgőz 1125 nm (8890 cm^{-1}) körüli hullámhossztartományba eső fotoakusztikus a) és Hitran adatbázis alapján modellezett abszorpciós b) spektruma.

A mérőrendszer kalibrációja kritikus fontosságú a referencia koncentrációjú gázok nélküli, kvalitatív méréseknél, így ezen méréseket kiemelt fontossággal kezeltem. A méréseket egy

számítógép-vezérelt eljárás keretében végeztem. Az egyes vízgőz koncentráció értékek tömegáramlás-mérők szabályozta gázáramlással lettek beállítva vízmentes és különböző, kalibrált vízgőztartalmú szintetikus levegő keverékéből. A vízgőz koncentráció maximális érzékenységgel, pontossággal való meghatározásához szükség volt a mérőrendszer optimális beállítása. Ezt az alábbi három egymást követő lépésen keresztül történt:

- I. A gázkeverék kb. fél percig lett áramoltatva a mérőn kamrán keresztül, majd az áramlás leállítása után először a kamra akusztikus rezonancia frekvenciája lett meghatározva a dióda lézer modulációs frekvenciájának hangolásával.
- II. Ezt követően a rezonanciafrekvencián modulált lézer hullámhossza került hangolásra az abszorpciós vonal környezetében, a maximális fotoakusztikus jelhez tartozó hullámhossz meghatározására.
- III. Végül az így optimalizált lézer hullámhossz és modulációs frekvencia beállítása mellett a referencia fotoakusztikus kamra jelének mérése következett. Amennyiben ez a jel egy előre meghatározott érték alá süllyedt, a mérést vezérlő szoftver egy figyelmeztető jelzést adott, mely a mérőrendszer bizonytalan működésére utalt¹⁹.

A fenti beállító méréseket követően a mérő kamrának a referencia kamra fotoakusztikus jelére normalizált értéke került rögzítésre, mint az aktuális vízgőz koncentrációhoz tartozó érték.

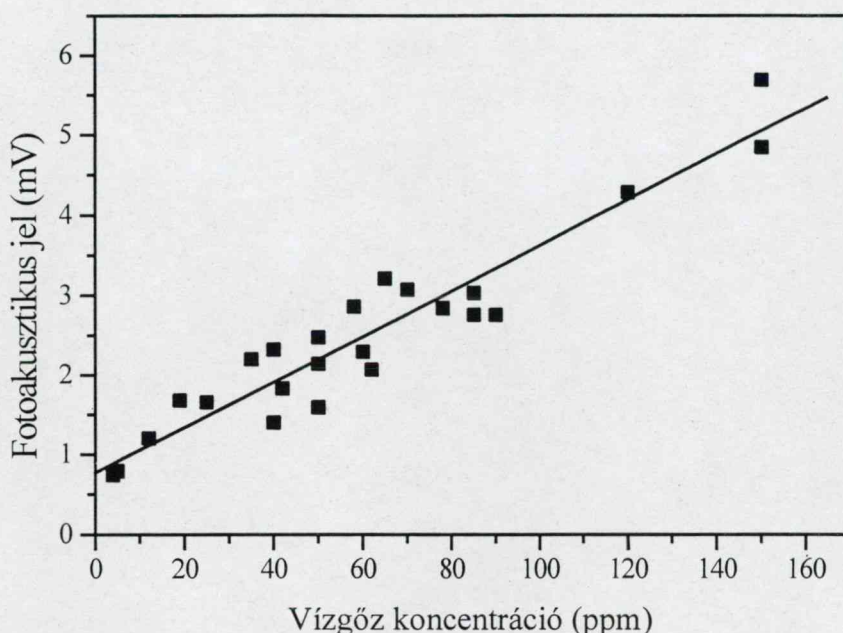
A tömegáramlás-szabályozókkal beállított vízgőztartalom pontos ellenőrzésére egy kereskedelembe kapható, OMH által hitelesített vízgőztartalom mérő készüléket használtam (Shaw SADP). A mérési pontokhoz tartozó koncentrációk véletlenszerűen lettek beállítva. Az ily módon kimért kalibrációs görbe és a mérési pontokra illesztett egyenes a 3.3.19. ábrán látható. A μV -ban kifejezett fotoakusztikus jel (S) és a ppm-ben mért vízgőz koncentráció (c) közötti lineáris kapcsolatot megadó egyenes paraméterei [91]:

$$S = a + bc = 0,77 + 0,0285c. \quad (27)$$

Az egyenes illeszkedése (27) mérési pontokra igen jónak tekinthető ($R=0,95$), a meredekség bizonytalansága szintén elfogadható (7%). A 0 ppm koncentrációhoz tartozó fotoakusztikus jel értéke (fotoakusztikus háttér) már pontatlanabbnak bizonyult (23 %), de az egyenes illeszkedése a mérési pontokra még így is kielégítő. A lézerteljesítmény 1,5 mW

¹⁹ A mérések alatt nem történt ilyen jelzés.

értékéből, az 50 mV/Pa mikrofonérzékenységből és az abszorpciós vonal maximumához tartozó optikai abszorpcióból ($9,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}/\text{ppm}$) a fotoakusztikus kamra konstansára a 3. oldalon szereplő (1) összefüggés alapján 3900 Pa cm/mW adódik. Ez az érték igen jó egyezésben van az előző (3.3.5.) fejezetben ismertetett mérésnél kapott értékkel (4000 Pa cm/mW).



3.3.19 ábra

A fotoakusztikus vízgőztartalom mérő elrendezés kalibrációs görbéje.

A fotoakusztikus háttér ($770 \text{ nV Hz}^{1/2}$)²⁰ magasabb, mint az előző fejezetekben ismertetett rendszerek ($200 \text{ nV Hz}^{1/2}$)²¹ háttére. A különbség magyarázata a gázkeverék áramlásmentes mérési körülményében kereshető. Megfigyelhető volt ugyanis, hogy a mérések folyamán a fotoakusztikus jel monoton növekedést mutatott, ezáltal a valóságos értéknél minden esetben nagyobb érték került regisztrálásra. Feltételezhető, hogy a mérési pontok közepes eltérése (370 nV) az egyenestől csak az aktuális jelre rakódott háttérzaj bizonytalanságából fakad. A mérőrendszer ezen értékből (áramló gázra vonatkoztatott) meghatározott érzékenysége 13 ppm vízgőz koncentráció adódik.

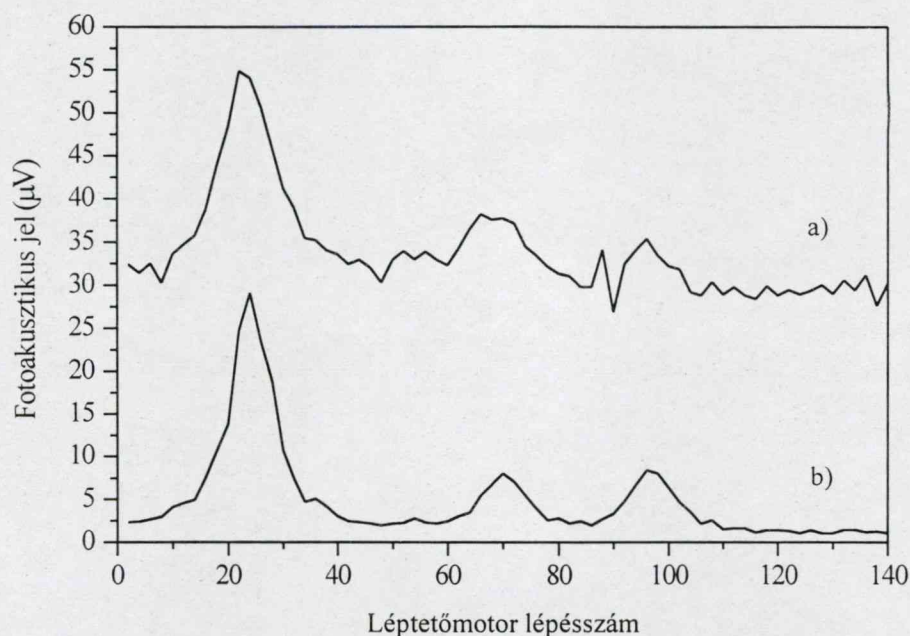
²⁰ Megfelel 27 ppm vízgőzkoncentrációnak.

²¹ Megfelel 7 ppm vízgőzkoncentrációnak.

Fotoakusztikus mérőrendszer tesztelése ipari gázok méréseivel [93]

A fotoakusztikus vízgőztartalom mérő rendszer kalibrációjának és érzékenységének meghatározása után ipari laboratóriumi körülmények között, valós technológiai folyamatokból származó gázkeverékek vízgőztartalmának meghatározása következett. A mérőrendszerbe vezetett, előzetesen tisztított gázkeverékek különböző földgázfrakciókat és egyéb kis koncentrációjú szennyezőket tartalmaztak.

Vízgőztartalom mérés i-bután háttérben. A vízgőz és a háttérgáz abszorpciós vonalai hullámhosszának pontos meghatározásához felhasználtam a referenciakamrában lévő, nagy koncentrációban vízgőzt tartalmazó szintetikus levegő fotoakusztikus jelét (3.3.20. ábra).



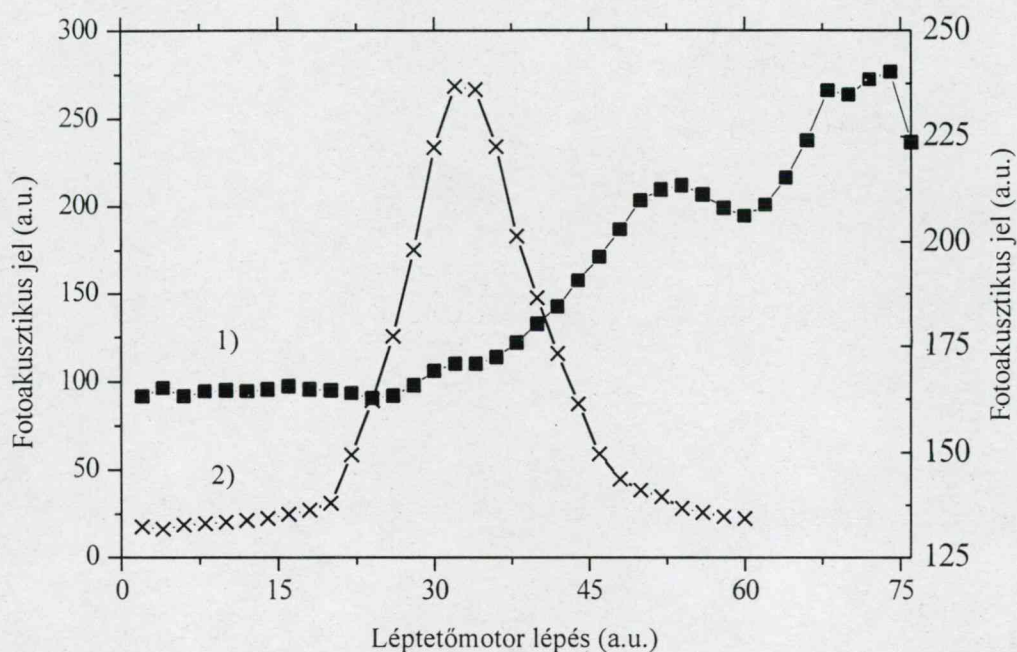
3.3.20 ábra.

Vízgőz (szaggatott vonal) és magas i-bután tartalmú gázkeverék (folytonos vonal) abszorpciós spektruma azonos hullámhossztartományon.

A mérések során tapasztalható volt a mérő kamra rezonancia frekvenciájának eltolódása (20 %-os csökkenés), mely a gázkeverék és a szintetikus levegőhöz tartozó hangsebesség közötti jelentős különbségre utalt. Az eltérés kismértékben csökkentette a referencia kamra fotoakusztikus jelét, mivel a kamrának ezen a frekvencián kisebb az érzékenysége. Az izobután spektrumát tekintve látható, hogy egy nagyon erős (kb. 30 µV-os) háttérrel rendelkezik, amely az izobután szélessávú abszorpciójából adódik. A vízgőz abszorpciós vonalához tartozó hullámhosszon mért jel 25 µV, ami a kalibrációs görbe alapján 600 ppm. vízgőz

koncentrációnak felel meg, jó egyezésben a várt értékkel. Mindezek alapján megállapítható, hogy az izobután szélessávú abszorpciója nem zavarja a vízgőz koncentráció mérését.

Vízgőztartalom mérése nagy metán tartalmú földgáz esetében. Az i-butánnal ellentétben azt tapasztaltam, hogy a metán magas koncentrációban való jelenléte már jelentősen befolyásolta a mérés pontosságát. Ennek magyarázata a metán abszorpciós vonalainak ezen hullámhossztartományra jellemző szélességében rejlik, melyek az i-butánnal ellentétben a vízgőz abszorpciós vonalának nagyságrendjébe esik



3.3.21 ábra.

Nagy metántartalmú földgáz 1.) és a referencia kamrában lévő vízgőz 2.) azonos hullámhossztartományon rögzített fotoakusztikus spektruma.

A 3.3.21. ábrán jól megfigyelhető, hogy a metán fotoakusztikus jelének nagysága ($200 \mu V$) és strukturáltsága folytán elnyomja a vízgőztől származó jelet. Megállapítható tehát, hogy vízgőz koncentrációjának meghatározására metán háttérgáz esetén a mérőrendszer nem alkalmas, csak kvalitatív mérés végezhető vele.

Összefoglalva:

10. Kifejlesztettem egy gyakorlati alkalmazás céljára alkalmas, külső rezonátoros diódalézert alkalmazó fotoakusztikus vízgőzdetektáló mérőberendezést. Meghatároztam a mérőrendszer érzékenységét (13 ppm) és elvégeztem kalibrációját. Ipari környezetben vizsgáltam a berendezés alkalmazhatóságát, melynek során megállapítottam, hogy a vízgőz adott hullámhosszához

tartozó abszorpciós vonalai szélességét jelentősen meghaladó vonalszélességgel rendelkező háttérgáz esetén a mérőeszköz jól alkalmazható.

Kitekintés:

A fotoakusztikus vízgőzdetektáló mérőberendezés továbbfejlesztésére az alábbi lehetőségek nyílnak:

- a 3.2.1. és a 3.3.3. fejezetben ismertetett eredményeim alapján a differenciális elrendezésű, kis gázáramlási zajjal rendelkező fotoakusztikus kamra alkalmazását,
- mérőberendezésben alkalmazott külsőrezonátoros diódalézer mechanikai hatásokkal és hőmérsékletingadozásokkal szembeni robusztusságának növelését a rezonátor konstrukciójának módosításával,
- a gázdetektáló rendszer teljesen automatizált, felhasználó barát mérésvezérlésének elkészítését,
- elvégezni a mérőberendezés mérőképességének, a mért értékek reprodukálhatóságának statisztikai elemzését,
- a rendszer más gázok detektálásának irányába történő kiterjesztése különböző hullámhosszúságú moduláris elrendezésű, cserélhető fényforrásokkal, úgymint külsőrezonátoros dióda lézerekkel, elosztott visszacsatolású lézerdiódákkal.

4. ÖSSZEFOGLALÁS

Célkitűzéseimnek megfelelően az alábbi új tudományos eredményeket értem el:

Impulzuszézerrel való gerjesztésben vizsgáltam rezonanciakövető rendszerrel ellátott nyitott fotoakusztikus kamrát és alacsony áramlási zajú differenciális fotoakusztikus kamrát. Rezonanciafrekvencia követő rendszerrel ellátott nyitott fotoakusztikus kamrát alkalmaztam CO_2 impulzuszézer gerjesztéssel. Etilén kimutatásával demonstráltam a rendszer környezetvédelmi alkalmazhatóságát. A fotoakusztikus rendszer alkalmasnak bizonyult az etilén kis koncentrációban való kimutatására (2,0 ppm). A rezonancia követő rendszer révén a mintavételezési frekvencia a kamra rezonanciafrekvenciájához lett rögzítve, mellyel növeltem a detektálás külső hőmérsékletváltozásokkal szembeni robosztusságát. Fotoakusztikus Raman spektroszkópiára épülő kísérleti elrendezéseket fejlesztettem és építettem, melyben alacsony gázáramlási zajjal rendelkező fotoakusztikus kamrát alkalmaztam. Stokes-i sugárzás hullámhosszára optimalizált reflexiójú dielektrikum tükör alkalmazásával a Raman erősítő kamra hosszát – a kívánt impulzus energia megtartása mellett – gyakorlati gázdetektálás céljára alkalmas méretre (0,1 m) csökkentettem. A lézerrendszerrel végzett fotoakusztikus vizsgálataim a metán kis (~ 100 ppm) koncentrációban való kimutathatóságát eredményezték.

Külső rezonátoros diódalézer rezonátorán belüli, vízgőz fotoakusztikus kimutatásának lehetőségét vizsgáltam meg. Fotoakusztikus referenciakamrát alkalmazva kiküszöböltem a fotoakusztikus jelnek a lézer intenzitás-, illetve hullámhosszváltozásból adódó bizonytalanságát.

Megvizsgáltam elosztott visszacsatolású diódalézerek fotoakusztikus gázdetektálásban való alkalmazhatóságát metán, illetve ammónia kimutatásával. Kis áramlási zajú fotoakusztikus kamrát fejlesztettem és teszteltem ammónia 1540 nm-es abszorpció hullámhosszán. Eredményeim alapján a kamra $\sim 0,51/\text{perc}$ gázáramlási sebességig alacsony áramlási zajjal rendelkezik. Megvizsgáltam a metán fotoakusztikus spektroszkópiával való kimutathatóságát 1650 nm hullámhosszon működő elosztott visszacsatolású lézerdiódával való gerjesztés esetén.

Megépítettem és fotoakusztikus mérésnél alkalmaztam két különböző, vízgőz kimutatására alkalmas hullámhossztartományon működő külső rezonátoros diódalézert. A 840 nm és az 1125 nm középponti hullámhosszú, félautomata vezérléssel ellátott diódalézerek hangolhatósága többszörösen meghaladta az elosztott visszacsatolású lézerek tartományát. A

külső rezonátoros diódalézerek sávszélessége elegendőnek bizonyult az egyes spektrumvonalak teljes felbontásához.

Megépítettem egy gyakorlati alkalmazás céljára alkalmas, saját fejlesztésű külső rezonátoros diódalézert alkalmazó fotoakusztikus vízgőzdetektáló mérőberendezést. Az integrált elektronikus vezérlő és mechanikai elemek révén a mérőrendszer alkalmas a vízgőz koncentrációjának különböző gázokban való automatikus meghatározására. Meghatároztam a mérőrendszer érzékenységét (13 ppm) és elvégeztem kalibrációját. Ipari környezetben vizsgáltam a berendezés alkalmazhatóságát. Megállapítottam, hogy a mérőeszköz jól alkalmazható olyan háttérgáz esetén, melynek vonalszélessége a vízgőz adott hullámhosszához tartozó abszorpciós vonalainak szélességét jelentősen meghaladja.

5. SUMMARY

In pursuance of my aims, I have reached the following scientific achievements:

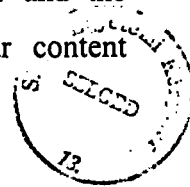
I have studied the performance of a photoacoustic cell equipped with resonance tracking system and a low flow noise differential cell in pulsed laser arrangement. I have used the cell of resonance frequency tracking system with CO₂ laser excitation. By detecting ethane, I have demonstrated the system's capability for environmental gas detection. The photoacoustic system is proved to be applicable for detecting ethane in a small concentration (2 ppm). The resonance tracking system has the advantage in reducing the effect of ambient temperature variation by locking the sampling frequency to the actual resonance frequency of the cell. I have developed and built arrangements based photoacoustic Raman detection, which incorporated a low flow noise differential photoacoustic cell. I have managed to decrease the length of the Raman amplifier cell to a value (0.1 m), that makes use of single laser photoacoustic Raman spectroscopy more favourable in practical gas detection applications. In the sensitivity study of the single laser photoacoustic methane detection, I have reached a detection limit of ~100 ppm.

I have studied the use of photoacoustic water vapour detection in intracavity diode laser arrangement. Photoacoustic reference cell was used for the purpose of eliminating uncertainty in the photoacoustic signal arising from laser wavelength and intensity instability.

I have studied the applicability of distributed feedback laser diodes in photoacoustic methane and ammonia detection. I have developed a low flow noise (~0.5 l/min) photoacoustic cell equipped with double acoustic resonator. Sensitivity of ammonia detection was determined in the case of the photoacoustic cell at wavelength of 1540 nm. I have studied the detection of methane at the 1650 nm wavelength of a distributed feedback diode laser.

I have built and applied two external cavity diode lasers with different wavelengths for water vapour detection. The continuous wavelength tunability of the 860 nm and the 1125 nm wavelength systems exceeded the distributed feedback lasers' tunability multiple times. The bandwidth of the external cavity diode lasers (<200 MHz) were sufficient to fully resolve the water vapour absorption lines.

I have built a photoacoustic water vapour detecting equipment, incorporating a self-developed external cavity diode laser. Based on the integrated electronic driver and the mechanical components the equipment is capable for automated water vapour content



determination at a ppm level in different gases. I have carried out calibration measurement of the equipment and determined its sensitivity (13 ppm). The equipment's performance was also studied in industrial environment. I have proved, that it can be applied for gases whose absorption linewidth is significantly greater than it is for water vapour lines.

6. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁSOK

Köszönetet mondok a József Attila Tudományegyetem Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékének, valamint az MTA Lézerfizikai Tanszéki Kutatócsoportjának, hogy biztosították számomra a munkavégzés lehetőségét. Külföldi tanulmányútjaimhoz nyújtott anyagi támogatásáért köszönettel tartozom a Soros Alapítványnak és a DAAD ösztöndíj alapítványnak.

Tisztelettel köszönöm Dr. Bor Zsolt akadémikusnak a tanszéken folytatott munkám folyamatos támogatását.

Köszönetemet fejezem ki Dr. Szabó Gábor professzornak, amiért segítette és támogatta a fotoakusztikus kutatások tanszéken való meghonosítását, valamint a témám vezetése során nyújtott gyakorlati segítségéért.

Szeretném megköszönni Dr. Bozóki Zoltán tudományos főmunkatársnak mindazt a segítséget, melyet számomra nyújtott a fotoakusztika megismerésében és az értekezés végleges formába való öntésében.

Köszönettel tartozom Dr. Miklós András tudományos főmunkatársnak is, a heidelbergi és a tanszéki fotoakusztikus kísérleteim összeállításában és a mérési eredményeim kiértékelésében nyújtott közvetlen segítségéért.

Köszönetemet fejezem ki továbbá az Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék, valamint az MTA Lézerfizikai Tanszéki Kutatócsoport munkatársainak, dolgozóinak a munkámhoz nyújtott önzetlen segítségükért.

Köszönetet mondok feleségemnek, Sneiderné Pálfi Juditnak egy olyan családi háttér megteremtéséért, mely nélkül az értekezés nem születhetett volna meg.

Irodalmi hivatkozások jegyzéke

- [1] A.G. Bell... Am. J. Sci., **20** (1880) 305
- [2] J. Tyndall... Proc. R. Soc. London, **31** (1881) 307
- [3] E. L. Kerr, J. G. Atwood... Appl. Opt. **7** (1968) 915
- [4] M.W. Sigrist, S. Bernegger, P.L. Meyer... in „*Photoacoustic, Photothermal and Photochemical Processes in Gases*”, Topics in Current Physics vol 46, ed. by P. Hess, Springer-Verlag (1989), pp. 173-208
- [5] D. Bicanic, F. Harren, E. Woltering, J. Snel, L.A.C.J. Voesenek, B. Zuidberg, H. Jalink, F. Bijnen, C.W.P.M. Blom, H. Sauren, M. Kooijman, L. van Hove, W. Tonk ... in „*Photoacoustic, Photothermal and Photochemical Processes in Gases*”, ed. by P. Hess Topics in Current Physics Ser., Vol. 46 Springer-Verlag 1989, pp. 213-242
- [6] F.G.C. Bijnen, F.J.M. Harren, J.H.P. Hackstein, J. Reuss... Applied Optics, **35** (1996) 5357-5368
- [7] A. Miklós, Z. Bozóki, Y. Jiang, M. Fehér... Appl. Phys. B **58** (1994) 483-492
- [8] Lloyd B. Kreuzer... in „*Optoacoustic Spectroscopy and Detection*”, ed. Yoh-Han Pao, Academic Press (1977)
- [9] P.M. Morse, K.U. Ingard... in „*Encyclopedia of Physics*”, ed. S. Flugge, Vol. XI/1, Springer-Verlag Berlin and New York (1961)
- [10] G.J. Diebold... in „*Photoacoustic, Photothermal and Photochemical Processes in Gases*”, ed. P. Hess, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Topics in Current Physics Vol. 46 (1989) 125-170
- [11] V.P. Zharov, V.S. Letokhov... „*Laser Optoacoustic Spectroscopy*” ed. T. Tamir, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Springer Series in Optical Science Vol. 37 (1986) 24-28
- [12] P.M. Morse... in „*Vibration and sound*” McGraw-Hill, New York, 1948
- [13] S. Shaefer, A. Miklós, P. Hess... Applied Optics, **36** (1997) 3202-3211
- [14] P. Repond, M.W. Sigrist... Applied Optics, **35** (1996) 4065-4085

- [15] L.B. Kreuzer, C.K.N. Patel... *Science*, **173** (1971) 45
- [16] R. Gerlach, N.M. Amer... *Applied Physics Letters*, **32** (1978) 228
- [17] A. Rozencweig... in „*Optoacoustic Spectroscopy and Detection*”, ed. Yoh-Han Pao, Academic Press, 1977, 193-239
- [18] F.J.M. Harren, F.G.C. Bijnen, J. Reuss, L.A.C.J. Voesenek, C.W.P.M. Blom... *Applied Physics B*, **50** (1990) 137-144
- [19] H.S.M. de Vries, M.A.J. Wasono, F.J.M. Harren, E.J. Woltering, H.C.P.M. van der Valk, J. Reuss ... *Post-Harvest Biology and Technology* **8** (1996) 1-10
- [20] H. Zuckermann, M. Staal, L.J. Stal, J. Reuss, S. te Lintel Hekkert, F.J.M. Harren, D.H. Parker... *Applied and Environmental Microbiology*, **63** (1997) 4243-4251
- [21] D. Bicanic, B.F.J. Zuidberg, R. Friedhof, F.J.M. Harren, D. van der Akker, A. Bizzarri...in „*Photoacoustic and Photothermal Phenomena*”, ed. by P. Hess, J. Pezl, Springer Ser. Opt. Sci., Vol. 58, Springer, Berlin, Heidelberg 1988, pp. 145-148
- [22] J. Röper, G. Chen, P. Hess... *Appl. Phys. B*, **43** (1987) 57
- [23] J. Röper, A. Neubrand, P. Hess... *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 2838
- [24] G.H.B. Thompson... „*Physics of semiconductor laser devices*”, Wiley Chichester, (1980)
- [25] „*Fundamentals of Photonics*”, ed. E.A.S. Bahaa, Wiley, New York (1991), pp. 593-643
- [26] A. Yariv, M. Nakamura... *IEEE J. of Quantum Electronics*, **QE-13** (1977) 233
- [27] Y. Itaya, T. Matsuoka, K. Kuroiwa, T. Ikegami... *IEEE J. of Quantum Electronics*, **QE-20** (1984) 230
- [28] Miklós Fehér, Y. Jiang, J.P. Maier, András Miklós... *Applied Optics*, **33** (1994) 1655-1658
- [29] K. Stephan, W. Hurdelbrink... in *Monitoring Gaseous Pollutants by Diode Lasers* , R. Grisar, G. Schmidtke, M. Tacke, G. Restelli, eds., Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, (1989), pp. 263-273
- [30] T.H. Vasteekinste, F.R. Faxvog, D.M. Rössler... *Applied Spectroscopy*, **35** (1981) 194-196
- [31] F-J. Lübken, F. Dingler, H.v. Lucke... *VDI Berichte* 1366 (1998) 101-120

- [32] András Miklós, Zoltán Bozóki, Y. Jiang, Miklós Fehér... *Applied Physics B*, **58** (1994) 483-492
- [33] A. Petzold, R. Niessner... *Applied Physics Letters*, **66** (1995) 1285-1287
- [34] K. Chan, H. Ito, H. Inaba, T. Furuya... *Appl. Phys. B* **38** (1985) 11-15
- [35] L.S. Rothmann, R.R. Gamache, R.H. Tipping, C.P. Rinsland, M.A.H. Schmith, D. Chris Benner, V. Malathy Devi, J.-F. Flaud, C. Camy-Peyret, A. Perrin, A. Goldman, S.T. Massie, L.R. Brown, R.A. Toth... *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **48** (1992) 469
- [36] B. Damani, L. Hollenberg, R. Drullinger... *Optics Letters*, **12** (1987) 876
- [37] G.P. Barwood, P. Gill, W.R.C. Rowley... *J. Mod. Optics*, **37** (1990) 749
- [38] G.P. Agrawal... in *Progress in Optics XXVI*, ed. E. Wolf, Elsevier (1988), pp. 165-225
- [39] M.G. Littman, H.J. Metcalf... *Applied Optics*, **17** (1978) 2224
- [40] Z. Bozóki, J. Sneider, G. Szabó, A. Miklós, M. Serényi, G. Nagy, M. Fehér... *Applied Physics B*. **63** (1996) 399-401
- [41] M.W. Flemming, A. Mooradian... *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-17** (1981) 44
- [42] F. Favre, D. Le Guen, J.C. Simon, B. Landousiers... *Electron. Lett.*, **22** (1986) 795
- [43] O. Nilsson, E. Gobar, K. Vilhemson... *Proc. ECOC 90*, 16-20 Sept. 1990, Amsterdam, pp. 373-376
- [44] M. de Labachellerie, C. Latrasse, P. Kemssu, P. Cerez... *J. Phys. III France*, **2** (1992) 1557-1589
- [45] F. Favre, D. Le Guen ... *Electron. Lett.*, **27** (1991) 184
- [46] D. Wandt, M. Laschek, K. Przyklenk, A. Tünnermann, H. Welling... *Optics Communications*, **130** (1996) 81-84
- [47] Mohácsi Árpád, Szakáll Miklós... *Diplomamunka*, JATE 1998
- [48] K.C. Harvey, C.J. Myatt... *Optics Letter*, **16** (1991) 910
- [49] B. Zhang, W.R. Lempert, R.B. Miles, G. Diskin... *Optics Letters* **18** (1993) 1132-1134
- [50] J.C. van den Heuvel, F.J.M. van Putten, R.J.L. Lerou... *IEEE J. of Quantum Electronics* **24** (1992) 1930-1936

- [51] D.C. Hanna, D.J. Pointer, D.J. Pratt... IEEE J. of Quantum Electronics **QE-22** (1986) 332-336
- [52] A. Luches, V. Nassisi, M.R. Perrone... Applied Physics B **47** (1988) 101-105
- [53] A.S.L. Gomes, N.M. Lawabdy... Optics Letters, **19** (1994) 408-410
- [54] Z. Chu, U.N. Singh, T.D. Wilkerson... Optics Communication, **75** (1990) 173-178
- [55] „*Raman Spectroscopy of Gases and Liquids*” ed. A. Weber, Topics in Current Physics Vol. 11, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1979), pp. 129
- [56] J.J. Barrett... in *Chemical Applications of Nonlinear Raman Spectroscopy*, ed. A.B. Harvey, Academic New York 1981, 89-169
- [57] J.J. Barrett, M.J. Berry... in *Proceedings of the Sixth International Conference on Raman Spectroscopy*, ed. E. Schmid, R. Krishnan, W. Kiefer, H. Schrötter, (Heyden London 1978), Vol. 2, 466-467
- [58] J.J. Barrett, M.J. Berry... Appl. Phys. Lett. **34** (1979) 144
- [59] G. A. West, J.J. Barrett... Opt. Lett. **4** (1979) 395
- [60] H.W. Schrötter, H.W. Klöcker... in „*Raman Spectroscopy of Gases and Liquids*”, ed. A. Weber, Topics in Current Physics Vol. 11, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1979), pp. 123-166
- [61] J.J. Barrett, D.F. Heller... Journal of Optical Society America, **71** (1981) 1299-1308
- [62] G.A. West, K.V. Reddy... Review of Scientific Instruments, **54** (1983) 797-817
- [63] D.R. Siebert, G.A. West, J.J. Barrett... Applied Optics **19** (1980) 53-60
- [64] Y.Oki, N. Kawada, T. Ogawa, Y. Abe, M. Maeda... Japanese Journal of Applied Physics, **36** (1997) L1172-L1174
- [65] S. Shaefer, A. Miklós, P. Hess...
 „Pulsed Laser Resonant Photoacoustics /Application to Trace Gas Analysis”
 in *Progress in Photothermal and Photoacoustic Science and Technology*, eds.
 A.Mandelis and P.Hess, Vol.III., SPIE Optical Engineering Press, Bellingham,
 Washington, USA, 1997, pp. 254-289
- [66] A. Bohren, M.W. Sigrist... Infrared Physics & Technology, **38** (1997) 423-435

- [67] C. Brand, A. Winkler, P. Hess, A. Miklós, Z. Bozóki, J. Sneider... *Applied Optics* **34** (1995) 3257-3266
- [68] M. Fiedler, P. Hess... in „*Photoacoustic, Photothermal and Photochemical Processes in Gases*”ed. P. Hess, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1989), pp. 95-121
- [69] G.Z. Angeli, Z. Bozóki, A. Miklós, A. Lőrincz, A. Thony, M.W. Sigrist... *Rev. Sci. Instrum.*, **62** (1990) 810-813
- [70] J. Henningsen, N. Melander ... *Applied Optics*, **36** (1997) 7037-7045
- [71] F.G.C. Bijnen, J. Reuss, F.J. Harren... *Rev. Sci. Instrum.* **67** (1996) 2914-2923
- [72] Z. Bozóki, I. Gáspár, A. Miklós... in „*Photoacoustic and Photothermal Phenomena*” edited by D. Bicanic, Springer Berin, Heidelberg, (1991) , 590-593
- [73] T. Diószegi, A. Miklós, A. Kelemen, A. Lőrincz... *J. Appl. Phys.* **58** (1985) 2105-2108
- [74] A. Miklós, A. Lőrincz... *Appl. Phys. B*, **48** (1989) 213-218
- [75] A. Miklós, A. Lőrincz... *Appl. Phys. B.*, **48** (1989) 213-218
- [76] G. Angeli, A.M. Sólyom, A. Miklós, D.D. Bicanic... *Anal. Chem*, **64** (1992) 155-158
- [77] F. Kühnemann, K. Schneider, A. Hecker, A.A.E. Martis, W. Urban, S. Schiller, J. Mlynek... *Appl. Phys. B*, **66** (1998) 741-745
- [78] K.P. Petrov, R.F. Curl, F.K. Tittel... *Appl. Phys. B*, **66** (1998) 531-538
- [79] A. Bohren, M.W. Sigrist... *Infrared Pysics & Technology*, **38** (1997) 423-435
- [80] M.W. Sigrist, S. Bernegger, P.L. Meyer... in „*Photoacoustic and Photothermal Phenomena*”, ed. by P. Hess, J. Pezl, Springer Ser. Opt. Sci., Vol. 58, Springer, Berlin, Heidelberg (1988), pp. 197-211
- [81] J.J.Ottusch, D.A. Rockwell... *IEEE J. of Quantum Electronics* **24** (1988) 2076-2080
- [82] M. Szakáll, J. Sneider, Z. Bozóki, G. Szabó... /közlésre előkészületben/
- [83] R. Sussmann, Th. Weber, E. Riedle, H.J.Neusser... *Optics Communications* **88** (1992) 408-414
- [84] J.C. van den Heuvel, F.J.M. van Putten, R.J.L. Lerou... *IEEE J. of Quantum Electronics* **24** (1992) 1930-1936

- [85] A.E. Siegman, M.W. Sasnet, T.F. Johnston...IEEE J. of Quantum Electronics **27** (1991) 1098-1104
- [86] G.A. West, D.R. Siebert, J.J. Barrett... J. Appl. Phys. **51** (1980) 2823-2828
- [87] J. Sneider, Z. Bozóki, G. Szabó, Zs. Bor... in „*Photoacoustic and Photothermal Phenomena*”: Tenth International Conference, edited by F. Scudieri and M. Bertolotti, AIP Conference Proceedings **463**, New York, (1999), pp. 271-273
- [88] J. Sneider, Z. Bozóki, A. Miklós, Zs. Bor, G. Szabó... International Journal of Environmental Analytical Chemistry **3** (1997) 1-8
- [89] J. Sneider, Z. Bozóki, G. Szabó, Zs. Bor... Optical Engineering, **36** (1997) 482-486
- [90] J. Sneider, Z. Bozóki, G. Szabó, Zs. Bor, Á. Mohácsi, M. Szakáll... VDI Berichte **1366** (1998) 63-67
- [91] Z. Bozóki, J. Sneider, Z. Gingl, Á. Mohácsi, M. Szakáll, Zs. Bor, G. Szabó... Measurement Scientific Technology, **10** (1999) 999-1003
- [92] J. Sneider, Z. Bozóki, Á. Mohácsi, M. Szakáll, Zs. Bor, G. Szabó... SPIE **3573** (1998) 260-263
- [93] Szabó G., Bozóki Z., Bor Zs., Sneider J., Puskás S.... MOL Szakmai Tudományos Konferencia '97
- [94] C. Brand, A. Winkler, P. Hess, A. Miklós, Z. Bozóki, J. Sneider... Applied Optics, **34** (1995) 3257-3266
- [95] R.J. Brewer, C.W. Bruce, J.L. Mater... Applied Optics, **21** (1982) 4092-4100
- [96] A. Ólafsson, M. Hammerich, J. Henningsen... Applied Optics, **31** (1992) 2657-2668
- [97] S. Shaefer, M. Mashni, J. Sneider, A. Miklós, P. Hess, H. Pitz, K.-U. Pleban, V. Ebert... Applied Physics B, **66** (1998) 511-516
- [98] A. Miklós, P. Hess, Á. Mohácsi, J. Sneider, S. Kamm, S. Schäfer... in „*Photoacoustic and Photothermal Phenomena*” Tenth International Conference, edited by F. Scudieri and M. Bertolotti, AIP Conference Proceedings **463**, The American Institute of Physics, New York (1999), pp. 126-128
- [99] Z. Bozóki, J. Sneider, G. Szabó, A. Miklós, M. Serényi, G. Nagy, M. Fehér... Applied Physics B. **63** (1996) 399-401